

SÉRIE A, N° 4079

N° D'ORDRE :

4930

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Geneviève GODEFROY, née PAILLARD

1^{re} THÈSE. — RÉPARTITION DES POTENTIELS DANS LES DIÉLECTRIQUES. APPLICATION AUX CÉRAMIQUES DE TITANATE DE BARYUM.

2^e THÈSE. — (Propositions données par la Faculté).
STRUCTURE DES MÉTAUX LIQUIDES.

Soutenues le 21 Juin 1963 devant la Commission d'examen

MM. AIGRAIN *Président.*

OLMER	}	<i>Examineurs.</i>
CURIEN		
FRIEDEL		

SÉRIE A, N° 4079

N° D'ORDRE :

4930

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Geneviève GODEFROY, née PAILLARD

1^{re} THÈSE. — RÉPARTITION DES POTENTIELS DANS LES DIÉLECTRIQUES. APPLICATION AUX CÉRAMIQUES DE TITANATE DE BARYUM.

2^e THÈSE. — (Propositions données par la Faculté).
STRUCTURE DES MÉTAUX LIQUIDES.

Soutenues le 21 Juin 1963 devant la Commission d'examen

MM. AIGRAIN *Président.*

OLMER

CURIEN

FRIEDEL

} *Examineurs.*





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

Doyen H. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés	AMIEL	T	Chimie générale.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.
WYART	T	Minéralogie et Cristal.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (Optique).
TEISSIER	T	Zoologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MANGENOT	T	Biologie vég. (Orsay).	MAY	T	Zoologie (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
MONNIER	T	Physiologie générale.	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
ROCARD.	T	Physique (E. N. S.).	JOST	T	Physiologie comparée.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	FORTET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
COULOMB	T	Physique du Globe.	MALAVARD	T	Aviation (Tech. aéronaut.).
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	NORMANT	T	Synthèse organique générale.
P. DRACH	T	Zoologie.	BÉNARD	T	Chimie minérale.
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).	BUYAT	T	Botanique (E. N. S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
GAUTHERET	T	Biologie vég. (P. C. B.).	ULRICH	T	Physiologie végétale.
R. LUCAS	T	Recherches physiques	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
ARNULF	T	Optique appliquée.	CHADEFAUD	T	Botanique.
M. MORAND	T	Physique enseignement.	Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).	SALEM	T	Mathématiques générales.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DANJON	T	Astronomie.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparée.
PETIT	T	Biologie maritime.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	FRANÇON	T	Physique (S. P. C. N.).
GALLIEN	T	Embryologie.	GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie dynamique.
EICHORN	T	Botanique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (SPCN).	PISOT	T	Tech. mathém. de la phys.
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.	ROCH E.	T	Géologie.
THELLIER	T	Physique du Globe.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	TERMIER	T	Paléontologie stratig.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
PONCIN	T	Mécanique générale.	LENNUIER	T	Physique (M. G. P.).
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
QUELET	T	Chimie organique.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	Mme TONNELAT	T	Physique théorique.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
JUNG	T	Pétrographie.	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	BRUSSET	T	Chimie systématique.
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.	M LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	Mme CHAIX	T	Chimie biologique.

PROFESSEURS (Suite)

Mme HUREL-PY .	Biologie végétale (P.C.B.).	GUÉRIN T	Chimie M. P. C. (Orsay).
PIAUX T	Chimie (M. P. C.).	CHATELET M T	Chimie (P. C. B.).
BRUN T	Mécanique théorique des fluides.	JEAN T	Phys. nucléaire (Orsay).
LEDERER T	Chimie biologique.	MATTIER T	Physique (S. P. C. N.).
Mme DUBREIL T	Mathém. (agrégation).	BERGERARD T	Zoologie (Orsay).
Mme LE LONG T	Mathématiques (E. N. S.).	BERTEIN T	Chimie (Orsay).
BELLAIR T	Géologie (S. P. C. N.).	BOUSSIÈRES	Chimie des radioéléments (Orsay).
COTTE T	Physique électricité.	Mme COUTURE T	Thermodynamique et mécanique physique.
DUBOIS J. E. T	Chimie organique.	ELLENBERGER T	Géologie appli. s/ le terr.
LAMOTTE T	Zoologie (E. N. S.).	FRANC	Biol. animale (P. C. B.).
MICHEL André T	Chimie minérale (Orsay).	SCHNELL	Botanique trop. (Orsay).
OLMER T	Energétique générale.	STOLKOWSKI	Physiologie générale.
ROUAULT T	Electricité (Orsay).	ACHER	Chimie biol. (Orsay).
GAUTHIER T	Mécanique appliquée.	BAUDOIN	Biologie animale (P.C.B.).
BARCHEWITZ T	Chimie physique.	BEAUMONT	Biologie anim. (S.P.C.N.).
BROSSEL T	Physique atomique.	BLAMONT	Géophysique ionosphère.
BUSER T	Physiologie comparée.	BOURREAU	Botanique.
CAMUS T	Physiologie vég. (B.M.P.V.).	CURIE D.	Physique (M. G. P.).
CASTAING T	Physique (Orsay).	DURAND-DELGA	Géologie.
CURIEN T	Minéralogie et Cristallog.	FREON T	Chimie organique (Orsay).
MOYSE T	Physiologie végé. (Orsay).	HELLER T	Physiologie végétale.
NOIROT T	Evolution des Elres org.	TORTRAT T	Calcul des probabilités.
PANNETIER T	Chimie générale (Orsay).	CAILLEUX	Géologie (S. P. C. N.).
POSSOMES T	Zoologie.	MAGNAN T	Physique (S. P. C. N.).
PULLMANN T	Chimie théorique.	DAUDEL T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. théor. et à la Phys. nucléaire.
TEILLAC T	Physique nucl. et Radio-activités.	Mlle FOURCROY	Biol. végétale (S.P.C.N.).
TONNELAT T	Biologie physico-chim.	Mme CHOQUET-T	Méc. analytique et Méc. céleste.
VILLE T	Econométrie.	BRUHAT	Physiologie générale.
WILLEMART T	Chimie (P. C. B.).	Mlle VEIL	Microbiologie.
DODÉ T	Chimie (Orsay).	LWOFF T	Mécan. phys. et expérim.
FREYMANN T	Recherches physiques.	SIESTRUCK T	Métallur. des métaux nucl.
GUINOCHET T	Biol. vég. S.P.C.N. (Orsay).	LACOMBE T	Physique P. C. B. (Orsay).
ROLLET T	Chimie (P.C.B.).	BROCHARD T	Mécanique générale.
Mlle JOSIEN T	Chimie (S. P. C. N.).	CABANNES T	Mathématiques M. P. C. (Orsay).
CHEVALLEY T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	LESIEUR T	Mécanique génér. (Orsay).
ARNOULT T	Electronique (Orsay).	MAZET T	Géographie phys. et Géol. dynamique.
CHAPPELLE T	Physique (Orsay).	CAIRE	Mécanique des fluides.
DELANGE T	Mathématiques (Orsay).	COMOLET T	Physiologie animale.
DENY T	Mathématiques générales (Orsay).	CORABŒUF	Physique de l'exosphère.
GERMAIN T	Mécan. théor. des fluides.	DELLOUE	Botanique II (Orsay).
LUCAS G. T	Géologie.	GORENGLOT	Biologie animale (P.C.B.).
ALLARD T	Chimie physique.	HOUILLOIN	Chimie (P. C. B.).
BERTHELOT T	Phys. fondamentales des hautes énergies (Orsay).	JULLIEN J.	Tech. math. de la Phys.
BRICART T	Météorologie et phys. de l'atmosphère.	MALGRANGE T	Antropologie.
M ^{me} ALBE-FESSARD T	Psychophysiologie.	OLIVIER	Botanique II (Orsay).
FRIEDEL T	Physique des solides (Orsay).	NOZERAN T	Physique ens. (Orsay).
M. JULIA	Etudes des Moléculaires naturelles complexes.	BLANC - LAPIERRE . . .	Botanique (Orsay).
LENDER T	Biol. animale S.P.C.N. (Orsay).	CHEVAUGEON T	Mathématiques (Orsay).
MAGAT	Physico-chimie des radio-éléments.	KAHANE T	Math. ens. féminines.
Mlle QUINTIN T	Electrochimie.	SAMUEL T	Astronomie (Orsay).
MONOD T	Chimie du métabolisme.	KOURGANOFF T	Mécanique céleste.
BENOIT T	Physiol. anim. (Orsay).	THIRY T	Physique (S.P.C.N.).
DE POSSEL T	Analyse numérique.	ABELES	Physique (P.C.B.).
CHARLOT T	Chimie analytique.	AMAT	Géologie.
HAISSINSKY T	Radiochimie.	AUBOIN	
LEMÉE T	Physiol. vég. B.M.P.V. (Orsay).	Mme BENOIT-GUEUTAL	Physique nucléaire et radioactivité.
		BOUGIS	Biologie marine (Ville franche-sur-Mer).
		BRUHAT T	Mathématiques (M.P.C.).

PROFESSEURS (Suite)

INN	T	Géologie historique (Orsay).	LIONS	T	Analyse numérique.
ABBAL		Physique M.G.P. (Orsay).	MAITTE		Chimie (P.C.B.).
HEUVELS	T	Mathématique propédeutique (Orsay).	MEYER		Physique propédeutique.
SPAGNAT		Physique théor. (Orsay).	NICOLAS		Géologie appliquée.
ON		Géologie (S.P.C.N.).	PANIGEL		Biologie générale.
e GANS	T	Génétique.	RAVIER		Pétrographie.
NEVES		Biologie végétale (P.C.B.).	ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides.
ILBERT		Physique (C.U.S. Orléans).	ROUBINE		Electronique.
PE		Pétrographie.	SILBER	T	Chimie (P.C.B.).
LLANDE	T	Biologie générale.	UEBERSFELD	T	Electronique.
			YVON	T	Théories physiques.

Secrétaire général R. POUILLAIN

Ce travail a été effectué sous la direction de M. le Professeur Aigrain. Nous sommes heureuse de lui exprimer ici nos sentiments reconnaissants pour sa bienveillante attention et les précieux conseils qu'il nous a constamment prodigués.

Nous tenons à remercier M. le Professeur Olmer, Directeur du Laboratoire Central des Industries Electriques, qui a bien voulu nous accueillir dans son Laboratoire.

Nous remercions aussi MM. les Professeurs Curien et Friedel d'avoir accepté de faire partie de notre jury.

Qu'il nous soit permis également de remercier :

M. Godefroy qui nous a suggéré cette étude et n'a cessé de nous guider et conseiller tout au long de notre travail.

M. Tavernier et M. Coelho qui, à l'occasion de fructueuses discussions, nous ont apporté des idées très heureuses.

M. Peyssou, Chef de Département à la Compagnie Générale de la Télégraphie Sans Fil, qui nous a fourni les échantillons de céramique et donné une abondante documentation à leur sujet.

M. Antoine et Mlle Provost dont l'aide dévouée et sans défaillance nous a permis de mener à bien nos expériences.

Tous nos collègues du Laboratoire qui ont créé une atmosphère de travail très sympathique.

INTRODUCTION

A) IMPORTANCE DU PROBLÈME

Il est connu depuis longtemps que dans certains diélectriques soumis à des différences de potentiel continues le champ électrique n'est pas uniforme, comme le montre l'étude des répartitions de potentiels (J. 28). L'origine de ce phénomène est attribuée à l'existence de charges capables de se déplacer au sein du matériau. En effet, sous l'action de la différence de potentiel appliquée, ces charges se déplacent et ont tendance à s'accumuler près des électrodes où elles créent alors une « charge d'espace » dans laquelle le champ électrique peut atteindre des valeurs très différentes du champ moyen.

Soulignons ici l'importance pratique de l'étude des « charges mobiles ». Non seulement, elles sont responsables de l'apparition de champs locaux élevés susceptibles de provoquer le « claquage », mais elles apportent aussi une grande contribution à la « résistance de fuite ». Ces deux paramètres sont de la plus haute importance lors de l'utilisation des diélectriques pour la fabrication des isolants et des condensateurs.

Ce problème présente d'ailleurs un aspect théorique tout aussi important. La connaissance du comportement des charges mobiles (nature, charge, nombre, mobilité...) peut apporter des renseignements utiles sur les énergies nécessaires pour créer et déplacer les « défauts ponctuels » que sont ces charges pour le réseau.

B) PROBLÈME EXPÉRIMENTAL

Le problème expérimental essentiel qui se pose est celui de la mesure du champ électrique et de la densité de charges en chaque point. La détermination directe de ces deux grandeurs a été surtout abordée par deux techniques différentes : effet Kerr (D 31)

(C 60) électrolyse en phase solide par la technique de Tubandt (R. 54), qui sont des expériences délicates.

Pour éviter ces difficultés, de nombreux auteurs ont remarqué qu'une détermination suffisamment précise et complète de la répartition du potentiel permettrait d'atteindre par différentiations successives le champ électrique et la densité de charges. Des résultats partiels ont déjà été obtenus; citons, dans la calcite et le quartz par Joffé (J. 28), dans le quartz fondu par Cohen (C. 57), dans les céramiques de rutile à 200° par Kunin, Fomenko, Tsikin (K. 62), dans les liquides par Guizonnier (G. 54), (G 62).

Le caractère commun des méthodes employées par ces différents auteurs est l'utilisation de « sondes » placées en contact direct avec le matériau étudié. Cette technique a le désavantage de risquer d'apporter au phénomène étudié une perturbation que l'on est pratiquement incapable de déceler et d'évaluer; d'autre part elle ne permet les mesures qu'en un nombre restreint de points particuliers.

La solution que nous proposons dans le premier chapitre utilise une sonde constituée par un fil vibrant au voisinage de l'échantillon. Ceci élimine les inconvénients que nous venons de signaler et permet en outre d'enregistrer, soit les répartitions de potentiel à un instant donné, soit l'évolution lente du potentiel en fonction du temps en un point donné. Notre technique ne permet pas cependant d'observer les phénomènes locaux de « polarisation rapide » et uniforme (électronique, ionique, dipolaire) qui accompagnent la mise sous champ électrique de l'échantillon. Par contre elle nous permet d'étudier facilement les phénomènes de « polarisation lente » qui affectent l'échantillon dans son ensemble.

Cette méthode adaptée avec une « pointe vibrante » vient d'être utilisée par J. Sochanski (S. 62) pour mesurer la répartition de potentiel le long d'une jonction p.n.p. de germanium.

C) PROBLÈME THÉORIQUE

L'exploitation des courbes de répartition de potentiel que l'on sait obtenir a posé le problème du calcul théorique d'un certain nombre de modèles simples auxquels on compare les résultats expérimentaux.

Les systèmes d'équations qui régissent le mouvement de particules chargées mobiles dans un milieu diélectrique sont connus

depuis longtemps (J. 33) et communs à de nombreux problèmes. La difficulté mathématique rencontrée provient de la non linéarité des équations. Bien que des méthodes de perturbations aient été utilisées dans certains cas pour étudier l'influence d'une très faible tension sinusoïdale superposée, ce n'est que récemment que le problème a été abordé dans sa généralité par Prim (P. 53) pour deux charges de signe différent et par Mac Donald (M. D. 60) pour une seule sorte de charge.

Nous donnerons au deuxième chapitre une théorie plus complète obtenue avec des conditions aux limites nouvelles qui se sont révélées particulièrement bien adaptées à notre problème particulier. Les courbes de répartition de potentiel obtenues théoriquement sont faciles à comparer aux résultats expérimentaux et nous avons pu remonter de ceux-ci aux paramètres microscopiques fondamentaux : concentration, mobilité.

D) APPLICATION

L'application de cette technique et de ces calculs a été faite à des échantillons de céramique de titanate de baryum.

Ce matériau est produit industriellement en grande quantité dans des conditions qui assurent la bonne reproductibilité des échantillons. Sa grande importance pratique pour la fabrication des condensateurs variés justifierait à elle seule une étude systématique. Mais, qui plus est, la constante diélectrique ϵ particulièrement élevée ($\epsilon \approx 3000$) facilite la mise en œuvre de la méthode expérimentale et la grande résistivité ($\rho \approx 10^{14}$ ohm-cm) justifie notre choix des conditions aux limites dans la partie théorique.

Nous verrons au troisième chapitre comment nous avons pu mener à bien l'étude complète de ce matériau et aboutir à la détermination des énergies de formation et de déplacement des lacunes d'oxygène qu'il renferme.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA RÉPARTITION DES POTENTIELS

A) PRINCIPE DE LA METHODE DU FIL VIBRANT

I. — POSITION DU PROBLÈME EXPÉRIMENTAL

Soit un échantillon diélectrique parallélépipédique ($L = 2$ cm, $l = 1$ cm, $e = 1$ mm). On le place entre deux électrodes métalliques à deux potentiels différents V_1 et V_2 ($V_1 < V_2$) comme l'indique la figure 1. On assure un contact métal-diélectrique en A et en B et on se propose de mesurer la différence de potentiel entre un point M de l'échantillon et l'électrode 1.

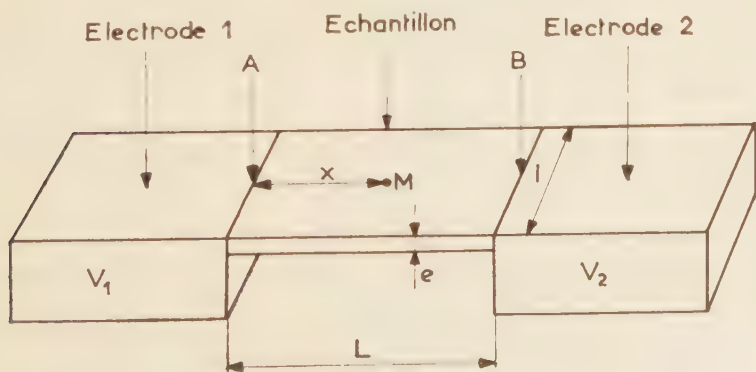


Fig. 1

Vu la géométrie de l'ensemble cette différence de potentiel ne dépend que de la distance x du point M à l'électrode 1. On justifiera cette hypothèse dans la suite et on appellera

$$V(x) = V_M - V_1$$

la différence de potentiel cherchée.

La mesure de $V(x)$ présente une difficulté : en effet la résistivité de l'échantillon est très élevée ($\rho \sim 10^{14}$ ohm-cm pour les céramiques de titanate de baryum). Aussi faudra-t-il trouver un appareil de mesure de très grande impédance d'entrée. Même un voltmètre électronique branché entre M et l'électrode 1 ne peut pas fournir une détermination précise de $V(x)$ car son impédance d'entrée est trop faible. C'est pourquoi on a choisi une méthode électrostatique avec électromètre. En fait, on aurait pu utiliser la technique classique avec « contact » entre le point M et l'électromètre. Mais on ne peut alors connaître $V(x)$ qu'en un nombre très limité de points. Aussi, avons-nous utilisé une méthode d'« influence », dite méthode du fil vibrant qui permet, au contraire, de connaître la répartition des potentiels tout le long de l'échantillon.

II. — SCHÉMAS DE PRINCIPE

1) *Rappel de la méthode de Lord Kelvin*

Pour mesurer des différences de potentiel de contact, on fait vibrer une plaque de référence par rapport à la plaque métallique étudiée : l'ensemble forme un condensateur plan de capacité variable. La charge alternative prise par la plaque de référence est proportionnelle à la différence de potentiel continue entre les armatures.

Si on remplace la plaque vibrante par un fil vibrant, celui-ci prendra également une charge alternative proportionnelle à la différence de potentiel continue qui existe entre le fil et la plaque métallique étudiée.

La plaque métallique a un potentiel identique en tous ses points. Mais si on remplace la plaque métallique par une plaque diélectrique dont le potentiel varie d'un point à l'autre, on peut penser que la charge alternative prise par le fil dépendra beaucoup plus du potentiel des points de la plaque diélectrique situés sous le fil que du potentiel des points très éloignés du fil. On s'arrangera d'ailleurs pour que tous les points du diélectrique, situés dans le

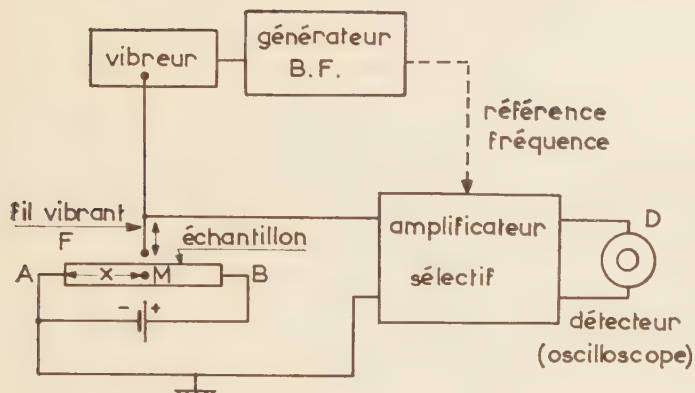


Fig. 2

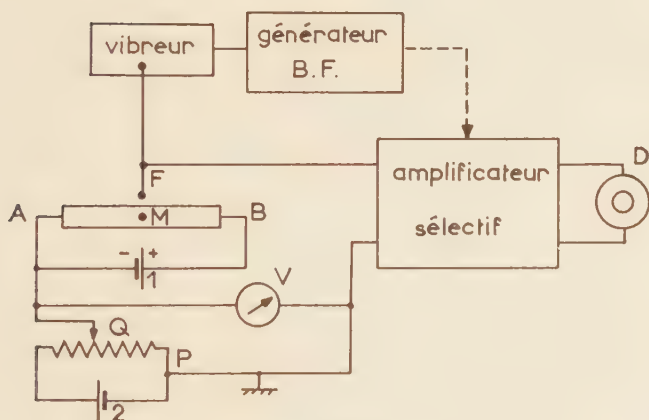


Fig. 3

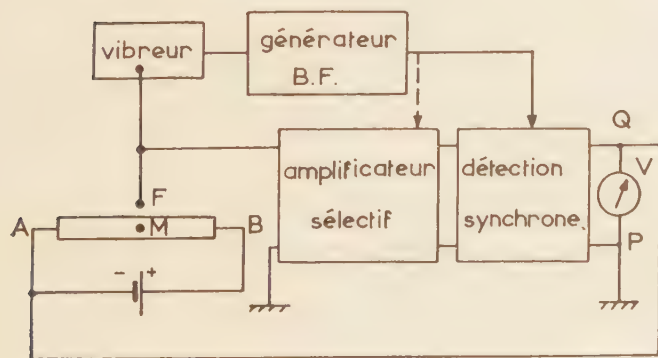


Fig. 4

même plan vertical que le fil (en admettant le plan de vibration vertical) soient au même potentiel; il en est ainsi des points à la même distance x de l'électrode 1. On disposera donc le fil vibrant parallèlement à la largeur l de l'échantillon. Les points M situés à la distance x de l'électrode 1 exercent une « influence » sur le fil F . La charge prise sur le fil vibrant doit s'exprimer simplement en fonction de $V(x)$. Nous reviendrons plus loin sur cet aspect quantitatif de la question, mais nous allons d'abord étudier les schémas de principe, qui montrent comment on peut utiliser tous les avantages de la méthode de Kelvin.

2) Schéma de la figure 2

Sur la figure 2, on montre comment le signal alternatif très petit, à la fréquence du vibreur, peut être amplifié sélectivement puis détecté en D sur un oscilloscope. En fait on verra que ce montage simple ne permet pas des mesures absolues de potentiel, car la nécessité d'un grand gain de l'amplificateur entraîne la non linéarité de la réponse. C'est pourquoi on lui préférera une méthode de zéro.

3) Schéma de la figure 3

Une méthode de zéro « manuelle » est représentée sur la figure 3. On peut régler le potentiel de M en agissant sur le point Q . Nous montrerons que lorsque le détecteur D indique que le signal alternatif s'annule, le voltmètre V mesure en fait le potentiel entre A et M . Bien que précis et sensible ce réglage manuel manque de rapidité et de souplesse.

4) Schéma de la figure 4

On peut rendre le réglage automatique en procédant par contre-réaction conformément au schéma de la figure 4. On montrera que la lecture du potentiel $V(x)$ se fait encore entre les points P et Q sur le voltmètre. Ce montage a beaucoup d'avantages (rapidité, enregistrements...).

III. — JUSTIFICATION THÉORIQUE DE LA MÉTHODE

Nous allons maintenant préciser quantitativement ce que nous venons de décrire rapidement.

Par abus de langage nous avons parlé dans le paragraphe pré-

cèdent d'influence du point M sur le fil vibrant F. Cette notion doit être précisée. Nous allons le faire d'abord dans le cas simple où il n'y a pas d'échantillon : le fil vibrant est plongé dans un diélectrique homogène (vide ou air). Nous envisagerons ensuite les corrections à apporter lorsqu'on place l'échantillon.

1) Fil vibrant dans l'air

Montrons d'abord que l'évaluation de la charge prise par le fil F, lorsque son diamètre est très petit (par rapport à L), se ramène à des calculs comparables à ceux que l'on ferait pour un condensateur. Nous verrons ensuite que la détermination des signaux alternatif v et continu V dans les schémas des figures 2, 3, 4 conduit à des calculs très classiques. Enfin nous discuterons l'hypothèse de la finesse du fil dans la détermination du potentiel.

a) Théorie élémentaire.

Dans tout ce qui suit, on suppose le fil infiniment fin.

α) Supposons d'abord le fil F immobile relié à la masse par un conducteur de capacité négligeable. Il est placé en F entre les électrodes V_1 et V_2 à l'intérieur d'une cage de Faraday.

On a démontré dans l'annexe 1 que la charge Q_0 qu'il prend est liée au potentiel qu'aurait le fil F s'il était isolé. Si le fil est très fin ce potentiel est pratiquement égal au potentiel V_F qui existe au point F en l'absence du fil. La relation entre Q_0 et V_F est :

$$Q_0 = - C_0 V_F$$

où C_0 est la capacité propre du fil F en présence des autres conducteurs.

Donc, la charge prise par le fil F relié à la masse est égale à la charge de l'armature négative d'un condensateur de capacité C_0 chargé sous une différence de potentiel V_F .

β) Faisons maintenant vibrer le fil à la pulsation ω . Tant que l'amplitude de vibration reste petite par rapport à la distance des deux électrodes la capacité varie peu et est pratiquement égale à :

$$C = C_0 (1 + \eta \sin \omega t) \text{ avec } \eta \ll 1$$

La charge prise par le fil vibrant est alors :

$$Q = - C_0 (1 + \eta \sin \omega t) V_F$$

c'est la même que la charge prise par l'armature négative du condensateur de capacité C_0 porté au potentiel modulé

$$(1 + \eta \sin \omega t) V_F.$$

Le calcul de la tension alternative transmise aux bornes de la résistance d'entrée de la grille du premier étage de l'amplificateur sélectif (tube électromètre) est simple :

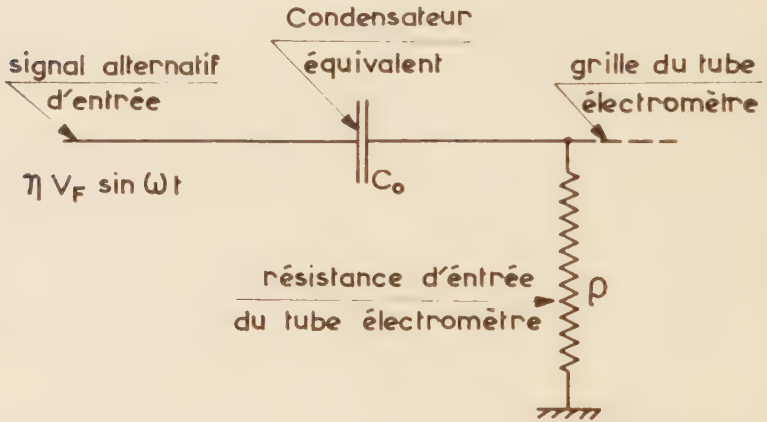


Fig. 5

C'est un schéma classique (figure 5); en notation complexes :

$$\bar{v} = \frac{1 + j\rho C_0 \omega}{j\rho C_0 \omega} \eta V_F$$

qui se réduit, si $\rho C_0 \omega \gg 1$, à :

$$\bar{v} \neq \eta V_F$$

c'est-à-dire, en revenant aux expressions dépendant du temps,

$$v \neq \eta V_F \sin \omega t$$

Si l'on tient compte de la capacité parasite γ (en parallèle sur ρ) due à la capacité d'entrée du tube d'électromètre et aux capacités de câblage, un calcul analogue montre que, (avec $\rho C_0 \omega \gg 1$) :

$$v \neq \frac{C_0}{C_0 + \gamma} \eta V_F \sin \omega t = \eta' V_F \sin \omega t$$

où η' apparaît comme le taux de modulation effectif.

En pratique η' est délicat à évaluer et dépend de la position de F par rapport aux électrodes. Cette difficulté rend nécessaire l'utilisation d'une méthode de zéro dans laquelle l'influence du taux de modulation η' est supprimée.

En effet, si l'on se place dans le cas du schéma de la figure 2 et que l'on admet que le gain G de l'amplificateur sélectif est constant, le signal de sortie, lu sur le détecteur D est égal à :

$$Gv = G \frac{C_0}{C_0 + \gamma} \eta V_F = G \eta' V_F$$

Le coefficient $G \eta'$ étant inconnu, il est impossible d'en déduire V_F . En passant du schéma de la figure 2 à celui de la figure 3 on ne modifie pas les différences de potentiel entre les points A, B, F, car dans la mesure où la cage de Faraday est suffisamment grande, elles sont déterminées par la géométrie des conducteurs et la force électromotrice de la pile 1. Par contre, les potentiels V_A , V_B et V_F (pris par rapport à la masse) sont alors augmentés d'une même quantité égale à $V_Q - V_P$.

Or, le signal de sortie lu sur le détecteur s'annule quand $V_F = 0$. On réalise cette condition, et comme, d'autre part, $V_A = V_Q$ et $V_P = 0$ par construction, on en déduit

$$V_P = V_F \quad \text{et} \quad V(x) = V_F - V_A = V_P - V_Q$$

Il suffit de brancher entre les points P et Q un voltmètre V pour lire $V(x)$. Or, comme on est libre de choisir l'impédance du pont diviseur de la pile 2, il est facile de l'adapter à l'impédance interne de ce voltmètre. Dans cette méthode l'amplificateur et le détecteur ne servent qu'à contrôler que la compensation est correcte. L'influence de la variation du taux de modulation d'une part et de la non-linéarité éventuelle de l'amplificateur d'autre part, sont complètement éliminés. Néanmoins la sensibilité de la méthode, liée à la grandeur du signal d'entrée v , dépend du coefficient

$$\frac{C_0 \eta}{C_0 + \gamma}$$

γ) En réalisant le schéma de la figure 4, on élimine l'influence de ce dernier facteur. L'amplificateur sélectif est complété par un ensemble déphaseur, redresseur et amplificateur tel qu'au signal d'entrée alternatif $v_a \sin(\omega t + \varphi)$ corresponde un signal de sortie continu égal à γv_a . Les bornes P et Q du potentiomètre divi-

seur de la pile 2 (figure 3) sont maintenant remplacées par les bornes de sortie (figure 4) de l'ensemble précédent (P à la masse), et l'on a :

$$\begin{aligned}v &= \eta' V_F \sin \omega t \\V_A &= V_Q = -g\eta' V_F \\V_A &= V_F - V(x)\end{aligned}$$

d'où

$$V_F = \frac{V(x)}{1 + g\eta'} \qquad V_A = -\frac{g\eta' V(x)}{1 + g\eta'}$$

Si le gain g est suffisamment grand ($g\eta' \gg 1$), on a :

$$V_F \approx \frac{V(x)}{g\eta'} \ll V(x) \qquad V_A \approx -V(x)$$

Dans ce cas, un voltmètre branché entre les points P et Q indique directement le potentiel $V(x)$ cherché.

L'erreur relative sur la mesure est $\frac{1}{g\eta'}$; elle peut être diminuée en choisissant g très grand. Pratiquement, $g \sim 250.000$, si bien que même si η' est aussi faible que $4 \cdot 10^{-3}$, la précision reste égale à 10^{-3} . Remarquons de plus que le signal d'entrée $v = \frac{V(x)}{g} \sin \omega t$ est indépendant de η' c'est-à-dire de η , C_0 , γ . La sensibilité de l'ensemble n'est donc pas influencée par ces trois paramètres.

Dans tout ce paragraphe, nous avons fait jusqu'ici l'hypothèse $\rho C_0 \omega \gg 1$. Si cette condition n'est pas bien réalisée il en résulte une modification de v : diminution de sa valeur maximum et apparition d'un déphasage. Dans le montage actuel, η' n'intervient pratiquement plus et le déphasage peut être compensé. Il en résulte que l'influence de la valeur de la constante de temps ρC_0 est de fort peu d'importance.

En plus des avantages que nous venons de discuter, le montage de la figure 4 apporte des facilités expérimentales appréciables. En effet, la compensation s'effectue automatiquement sans réglage manuel, l'ensemble atteint assez vite un état de régime dans lequel le voltmètre V indique le potentiel $V(x)$. Il suffit donc d'établir un système mécanique déplaçant d'un mouvement uniforme l'ensemble

des électrodes par rapport au point F et de remplacer le volt-mètre V par un enregistreur pour obtenir directement la courbe donnant les variations de $V(x)$ en fonction de x .

b) *Influence de la taille du fil.*

Nous avons supposé en a) que le fil était infiniment fin. Or, il n'en est rien, nous nous proposons de regarder quelles modifications il faut apporter à la théorie précédente pour tenir compte des dimensions finies du fil. Nous examinerons successivement l'influence sur le potentiel V_F puis sur les valeurs C_0 et η .

Précisons d'abord les dimensions du montage réalisé :

cage cubique	arête	$a = 50 \text{ cm}$
électrodes parallélipédiques	longueur	$l_1 = 2 \text{ cm}$
	largeur	$l_2 = 1 \text{ cm}$
	épaisseur	$d \approx 0,5 \text{ cm}$
écartement des électrodes		$L \approx 2 \text{ cm}$
fil cylindrique	longueur	$\lambda = 4 \text{ cm}$
	rayon	$R \approx 0,1 \text{ mm}$
amplitude de vibration du fil		$y \approx 0,25 \text{ mm}$

(le signe $\approx$ indique que la grandeur considérée est réglable)

Nous considérerons toujours que R est négligeable devant a , ce qui revient à traiter l'ensemble fil-électrodes comme isolé. Par contre R n'est pas tout à fait négligeable devant l_2 , λ et x ($0 < x < L$).

α) *Détermination du potentiel au point F.*

Pour pouvoir préciser sur un modèle simple l'influence de R nous supposerons dans cette partie que le problème se ramène à un problème cylindrique c'est-à-dire que nous négligerons R par rapport à l_2 et λ mais pas par rapport à x .

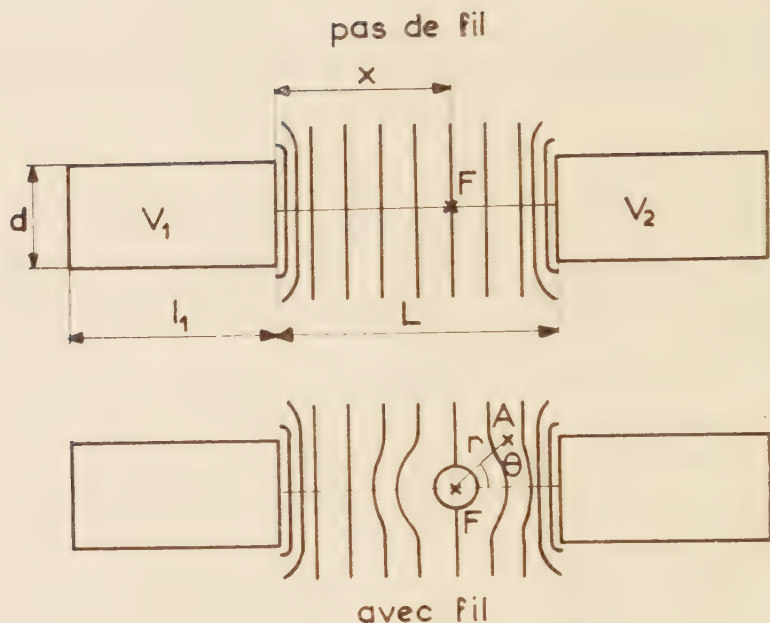


Fig. 6

Sur la figure 6 nous avons représenté l'aspect des courbes équipotentiellles dans l'air entre les deux électrodes avant et après introduction du fil de diamètre R (la valeur de R est exagérée par rapport à la réalité).

Nous avons démontré dans l'annexe 1 la relation :

$$Q'_3 = - C_{33} V''_3$$

vraie quelles que soient les dimensions du fil, où V''_3 représente le potentiel du fil isolé, Q'_3 la charge du fil relié à la masse, C_{33} la capacité propre du fil en présence des autres conducteurs.

Dans la mesure où le champ électrique E peut être considéré comme uniforme au voisinage de F , le potentiel $V(r, \theta)$ en un point $A(r, \theta)$ voisin de F est le même que celui qui serait créé par un doublet électrique cylindrique placé en F de moment $M = ER^2$.

Donc

$$V(r, \theta) = V_F + E \left(\frac{R^2}{r} - r \right) \cos \theta$$

Il suffit donc que $r > 10 R$ pour que le champ soit redevenu uniforme à 1 % près, comme il l'était avant l'introduction du fil.

De plus, on constate que le potentiel du fil isolé est :

$$V''_3 = V(R, \theta) = V_F$$

lorsqu'on fait $r = R$; θ quelconque.

Le fil de rayon R prend bien le potentiel du point F à condition :

— que le champ puisse être considéré comme uniforme dans une région d'une largeur $10 R$ environ : ce ne sera pas possible dans les régions de variations brutales de potentiel;

— que les surfaces équipotentiellles puissent se déformer après introduction du fil comme l'indique la figure 6; cela ne peut évidemment pas se faire lorsque le fil se rapproche d'une distance $x < 10 R$ des électrodes, celles-ci étant des surfaces équipotentiellles indéformables.

De ce point de vue on a donc intérêt à choisir le fil le plus fin possible : avec les fils de 0,1 mm de rayon, on a une bonne détermination du potentiel jusqu'à 1 mm des électrodes.

β) Détermination de la capacité C du fil en présence des conducteurs.

La capacité propre du fil en présence des électrodes et de la cage de Faraday est difficile à calculer. Même en supposant la distance de la cage, la largeur des électrodes et la longueur du fil très grandes devant R on pourra simplement affirmer que la capacité dépend seulement de la distance x du fil à l'électrode V_1 et de son élancement y par rapport à sa position moyenne.

On peut avoir une idée de C en tenant compte des remarques suivantes :

— On sait que la capacité du fil en présence des électrodes est supérieure à la capacité du fil isolé. On aura donc une limite inférieure de la valeur de cette capacité en calculant la capacité d'un conducteur isolé de rayon R et de longueur λ .

— Le calcul n'est pas facile à faire dans la géométrie cylindrique. Mais, on aura une bonne approximation en assimilant ce

cylindre à un ellipsoïde allongé de révolution de longueur λ et de rayon équatorial R .

La capacité d'un tel ellipsoïde est (D. 53) :

$$C_e \approx \frac{2\pi\epsilon_0\lambda}{\log \frac{\lambda}{R}} \quad \text{car} \quad R \ll \lambda$$

En prenant $\lambda = 4 \cdot 10^{-2}$ m, $R = 10^{-4}$ m, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ on trouve :

$$C_e = 3,7 \cdot 10^{-13} \text{ farad.}$$

Cette capacité étant très petite, il n'est pas possible d'utiliser des fils beaucoup plus fins. La capacité C est certainement supérieure à la valeur C_e que nous venons de calculer, de plus elle est une fonction de y . Dans l'approximation cylindrique, on peut admettre que C dépend des angles sous lesquels on voit les électrodes à partir du point F. Dans la région centrale, les angles sont faibles et varient peu avec y . Au voisinage immédiat des électrodes, l'un d'eux est nul et l'autre voisin de 90° , quel que soit y (mais avec $y \ll e$). Il existe une région intermédiaire (x voisin de e) dans laquelle un angle est voisin de 90° et dépend notablement de y . On arrive donc à la conclusion suivante en ce qui concerne la variation du taux de modulation η en fonction de x : η est pratiquement nul au voisinage immédiat des électrodes, passe par un maximum pour une distance x voisine de e , puis décroît et passe par un minimum très plat au milieu des électrodes.

2) Fil vibrant en présence d'un échantillon

En présence d'un échantillon diélectrique la capacité propre C_e du fil vibrant en présence des autres conducteurs est modifiée; elle est fortement augmentée si le fil est placé très près de l'échantillon et si l'échantillon a une très grande constante diélectrique. Le taux de modulation η lui aussi est modifié par la présence du diélectrique. Mais comme dans la méthode avec contre-réaction les paramètres C_e et η disparaissent, ce que nous avons dit reste valable et le fil vibrant mesure le potentiel de son centre F.

Il ne nous reste plus qu'à montrer comment l'indication du potentiel au point F peut nous donner le potentiel en un point M de l'échantillon.

a) *Forme des surfaces équipotentiellles dans l'échantillon.*

Considérons un échantillon de constante diélectrique $\epsilon \gg 1$, de longueur L , d'épaisseur e , de largeur 1 . Repérons un point M par rapport aux axes Ox , Oy , Oz placés comme l'indique la figure 7.

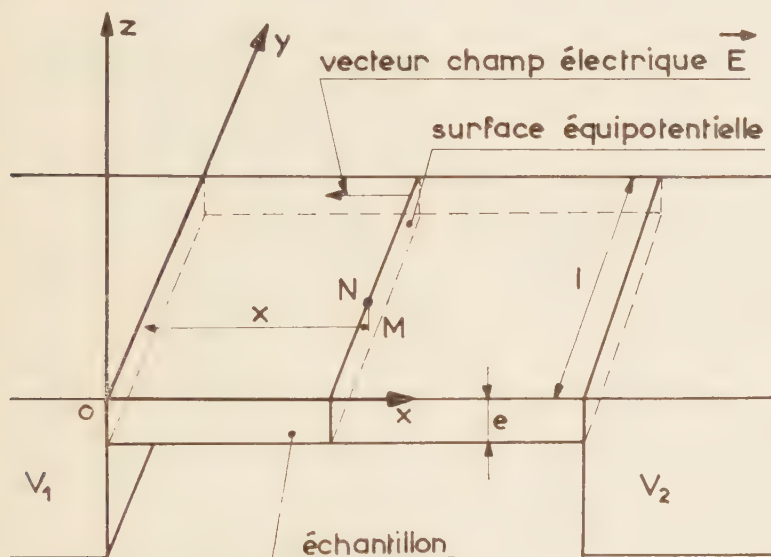


Fig. 7

Montrons d'abord que le potentiel M ne dépend que de x .

D'après les lois de la réfraction des lignes de champ avec $\epsilon \gg 1$ tant que l'angle δ que fait l'équipotentielle avec la surface dans l'air est faible, l'angle ψ que fait l'équipotentielle avec la normale à la surface dans le diélectrique est faible et l'on a approximativement :

$$\psi \delta \approx \frac{1}{\epsilon}$$

Par exemple avec $\epsilon = 3600$ (ordre de grandeur valable pour les céramiques de titanate de baryum), à $\delta = 1'$ correspond $\psi = 1'$ et $\delta > 1'$ entraîne $\psi < 1'$. Nous considérons donc toujours

que les surfaces équipotentiellles dans l'échantillon sont perpendiculaires aux surfaces qui limitent celui-ci.

En tout point des surfaces latérales de l'échantillon, nous avons :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_s = 0 \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_s = 0$$

Cette relation est vérifiée également sur les deux surfaces de contact avec les électrodes puisque le potentiel y est constant.

S'il n'y a pas de charges libres dans le diélectrique, V et ses dérivées partielles $\frac{\partial V}{\partial y}$ et $\frac{\partial V}{\partial z}$ sont des fonctions harmoniques. Ces deux dernières fonctions étant nulles sur une surface fermée sont nulles en tout point du volume intérieur à cette surface. Donc,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_M = 0 \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_M = 0$$

quel que soit M dans l'échantillon.

L'équation de Laplace devient alors :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 0 \qquad \text{d'où } V = ax + b$$

Le potentiel est alors une fonction linéaire de x .

S'il y a quelques charges libres dans le diélectrique, nous admettrons que les relations

$$\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_M = 0 \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_M = 0$$

restent vérifiées de telle sorte que le potentiel en M ne dépende que de la distance x du point M à l'électrode 1. Soit

$$V_M = V(x) + V_1$$

Les surfaces équipotentiellles dans l'échantillon sont des plans parallèles aux électrodes. La mesure du potentiel d'un point M quelconque se ramène à celle du potentiel d'un point N de la surface situé à la même distance des électrodes (figure 7).

b) *Passage du potentiel du fil, V_F , au potentiel du point N , V_N .*

Dans le milieu extérieur à l'échantillon, le potentiel est parfaitement défini quand on se donne ses valeurs sur les surfaces qui limitent le milieu. Pour préciser l'allure des équipotentiellles nous avons étudié un modèle défini par :

$V = V_1$ sur l'électrode 1

$V = V_2$ sur l'électrode 2

$V(x) = (V_2 - V_1) \frac{x}{L}$ le long de l'échantillon.

$V = 0$ sur un contour fermé assez grand entourant l'ensemble.

La solution rigoureuse de ce problème est difficile. Nous l'avons traitée par la méthode dite de « relaxation » (voir l'annexe 2). Nous avons établi les résultats suivants :

— les surfaces équipotentiellles partent presque normalement à l'échantillon loin des électrodes ($x > \frac{L}{10}$)

— près des électrodes, la perturbation apportée est d'autant plus faible que l'électrode est plus épaisse. (En pratique, on ne peut d'ailleurs pas trop augmenter cette épaisseur car la contribution au signal apportée par le support du fil vibrant ne serait pas négligeable.)

Les surfaces équipotentiellles obtenues, ci-dessus, dans l'air, ne sont valables que si la répartition du potentiel le long de l'échantillon est linéaire. Il n'en est pas ainsi avec les céramiques étudiées. Cependant, les écarts à la linéarité sont suffisamment faibles pour qu'on puisse admettre que le potentiel en F est pratiquement égal au potentiel en N, sur la même verticale. S'il n'en est pas tout à fait ainsi, il est toujours possible de repérer le potentiel à des hauteurs variables au-dessus de l'échantillon et de tracer une carte de potentiel dont l'extrapolation permet de déterminer le potentiel sur l'échantillon.

B) REALISATION PRATIQUE

La construction de l'appareil, tant du côté mécanique que du côté électrique, a été faite :

1° en tenant compte des exigences théoriques dont on a parlé dans la discussion précédente.

2° en prenant les précautions indispensables dans tout montage de « condensateur vibrant » comme l'ont décrit Brière et Weil (B. W. 55).

I. — MONTAGE MÉCANIQUE (figure 8)

Il permet l'installation du fil vibrant, de l'échantillon et des électrodes à l'intérieur d'une cage métallique de grandes dimensions pour que les capacités parasites (conducteurs variés et cage) soient les plus petites possibles.

Le fil vibrant est soudé à un étrier rectangulaire assez haut, mais très fin de capacité et de poids négligeables. Cet étrier est collé, par l'intermédiaire d'une tige de bakélite très fine (portant le moins possible de charges parasites) à la membrane d'un vibreur dont on peut régler l'amplitude de vibration. Un dispositif mécanique assez perfectionné permet d'assurer un réglage fin de la hauteur et de l'orientation du fil vibrant par rapport à l'échantillon.

L'échantillon est maintenu serré entre les électrodes dont on peut régler l'écartement comme on le désire suivant la longueur de l'échantillon. Le contact électrique électrode-échantillon est assuré par de la laque d'argent.

Les électrodes sont maintenues au centre de la cage par des supports isolants en plexiglass (l'isolement doit être aussi bon pour les supports entre les électrodes et la cage qu'entre les deux électrodes par l'échantillon).

L'ensemble échantillon-électrodes-support est installé sur un chariot de tour dont la vis sans fin est entraînée dans un mouvement de rotation par un petit moteur : l'échantillon peut se déplacer sous le fil vibrant dans les deux sens en 3 minutes environ. Deux relais arrêtent le moteur lorsque le fil vibrant arrive à un des deux bouts de l'échantillon.

II. — MONTAGE ÉLECTRIQUE AVEC CONTRE-RÉACTION (figure 4)

1) Amplification du signal

Les exigences de l'étage amplificateur sont une forte impédance d'entrée et un grand gain.

Pour cela le signal alternatif est recueilli aux bornes de la résistance ρ de 10^{10} ohms. Il est envoyé sur la grille d'un tube électromètre C K 5886 monté en amplificateur, adaptateur d'impédance et dont le gain est de l'ordre de 10.

L'étage suivant est un amplificateur sélectif construit spécialement; la fréquence de travail est 80 hz : celle-ci a été choisie



Fig. 3

Photo du montage mécanique réalisé

A B



Forme des électrodes.

Diélectrique : Air .

échelle 2

B' A'

- Fig 9 -

Photo de l'enregistrement obtenu dans l'air
avec des électrodes à encoches (schéma ci-contre)

de façon à n'être ni un multiple de 50 hz, ni une fréquence propre du fil. Le gain est réglable et peut atteindre 500.

Le déphaseur et la détection synchrone ont été construits et mis au point à partir des schémas classiques (B. W. 55). Leur tension de sortie, de l'ordre du volt, rend nécessaire l'usage d'un amplificateur continu conçu de façon à avoir le moins de dérive possible. Le gain de cet ensemble est de l'ordre de 50.

Une attention particulière a été apportée à la réalisation des liaisons de façon à éviter l'oscillation de la boucle de contre-réaction. Le gain total de la boucle de contre-réaction est réglable et peut atteindre 250.000.

2) Alimentation du vibreur

Une alimentation basse fréquence, réglée sur 80 hz, alimente par l'intermédiaire d'un amplificateur de puissance le vibreur. Cette alimentation envoie également une tension de référence à la détection synchrone.

3) Tensions continues et mesures

L'échantillon peut être placé sous une différence de potentiel variant de zéro à ± 90 volts.

On a adjoint à la sortie de la détection synchrone et en série une pile pour compenser la force électromotrice de contact : le réglage du potentiomètre de cette pile devrait permettre d'annuler le signal lorsque les deux électrodes et l'échantillon sont à la masse; en fait cela n'est pas réalisable à la fois en tout point de l'échantillon et des électrodes; il subsiste en effet une différence de potentiel de contact échantillon-électrode de l'ordre de 0,2 volt.

Une autre pile permet d'opposer une tension réglable à la tension de sortie pour permettre une mesure beaucoup plus précise des variations de potentiel en un point M en fonction du temps.

4) Contrôles et réglages

Les réglages suivants sont nécessaires; ils se contrôlent successivement sur l'oscilloscope :

— accorder la fréquence du générateur sur celle de l'amplificateur sélectif;

— ajuster la fréquence et le déphasage du signal de référence de la détection synchrone;

— régler le zéro du pont de la détection synchrone et le zéro de l'amplificateur continu pour un signal d'entrée nul;

— compenser la force électromotrice de contact au-dessus des électrodes mises à la masse;

— augmenter le gain de l'ensemble jusqu'à ce que la tension mesurée à la sortie de la détection synchrone soit pratiquement égale à la différence de potentiel appliquée (fil vibrant au-dessus de l'électrode 2).

Un voltmètre de contrôle permet de vérifier avant chaque expérience que les réglages de zéro et de gain sont toujours bons. Un oscilloscope de contrôle vérifie constamment le réglage du déphasage entre référence et signal.

III. — VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE

DE LA DISCUSSION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA MESURE

Dans la discussion du principe de l'appareil nous avons établi quelques propriétés que nous avons pu bien vérifier :

1) Dans l'air, sans échantillon, le fil vibrant mesure le potentiel du point où il est.

Or, la valeur de ce potentiel dépend de la forme des électrodes comme l'a montré Y. Ikeda (I. 38). Nous avons vérifié sur les enregistrements obtenus dans l'air avec des électrodes d'épaisseurs variées que le potentiel suit bien les lois attendues (figure 9) :

il est pratiquement linéaire entre les électrodes;

il subit une chute brutale au voisinage des électrodes.

2) Le potentiel mesuré est indépendant du diamètre du fil vibrant, tant qu'il reste petit par rapport à la distance des électrodes.

Nous avons vérifié ceci dans l'air et en présence d'une céramique de titanate de baryum « en équilibre ».

3) Le potentiel mesuré au-dessus d'un échantillon de forte constante diélectrique dépend très peu de la distance du fil vibrant à l'échantillon, tant que celle-ci reste petite par rapport à la distance des électrodes.

Ceci est très bien vérifié en présence de céramique de titanate de baryum, loin des électrodes. Près des électrodes, l'extrapolation à zéro en fonction de la distance est nécessaire pour tenir compte de la hauteur du fil.

4) Le potentiel mesuré au-dessus d'un échantillon diélectrique est indépendant de l'épaisseur des électrodes tant que celle-ci reste supérieure à l'épaisseur de l'échantillon.

Ceci a été vérifié pour les céramiques « en équilibre » avec des électrodes de trois épaisseurs différentes.

IV. — PERFORMANCES ET LIMITES DE CETTE EXPÉRIENCE

Ce montage est adapté à la température ordinaire; il permet de suivre l'évolution lente du potentiel en tout point d'un échantillon placé sous des différences de potentiel variant de quelques volts à 100 volts. On ne peut pas dépasser ± 100 volts dans le montage avec C. R. car la haute tension de l'alimentation stabilisée de l'amplificateur continu est ± 250 volts. D'autre part, on ne peut pas descendre au-dessous de quelques volts car des inhomogénéités en surface de l'échantillon introduisent des f.e.m. de contact de l'ordre de 0,2 volt non régulières et donnent des résultats difficiles à interpréter. De plus, on doit se limiter à l'étude des phénomènes lents car la constante de temps de la mesure peut atteindre plusieurs secondes.

Rappelons aussi que cette mesure est bonne essentiellement loin des électrodes et dans les régions de variations lentes de champ électrique.

Néanmoins 1) la mesure absolue des potentiels enregistrés le long de l'échantillon peut se faire à 0,2 volt près (précision limitée par d.d.p. de contact);

2) les variations de potentiels en fonction du temps en un point donné, lorsque la f.e.m. d'opposition est branchée, peuvent être évaluées au 0,05 volt près (précision limitée par les parasites et le bruit de fond de l'électronique).

Nous allons voir maintenant comment on peut utiliser cette connaissance du potentiel dans la détermination des concentrations et des mobilités des « charges libres ».

CHAPITRE II

ÉTUDE THÉORIQUE DES DISTRIBUTIONS DE POTENTIEL DANS LES DIELECTRIQUES

A) POSITION DU PROBLÈME THÉORIQUE

Nous avons vu que la méthode du fil vibrant permettait de mesurer le potentiel en tout point, et à tout instant, le long d'un diélectrique placé sous tension.

Or, nous avons démontré dans le premier chapitre (§ A III 2 a) qu'en l'absence de « charges mobiles » dans le diélectrique, la différence de potentiel entre le point M d'abscisse x et l'électrode au potentiel V_1 pouvait se mettre sous la forme :

$$V(x, t) = (V_2 - V_1) \frac{x}{L}$$

V_2 étant le potentiel de la 2^e électrode et L la distance des électrodes. La courbe représentant $V(x, t)$ en fonction de x serait, dans cette hypothèse, une droite indépendante du temps t .

En fait, les courbes obtenues pour les céramiques de titanate de baryum ne sont pas des droites. De plus elles évoluent dans le temps. Nous avons donc été amenés à penser qu'il existait dans les échantillons étudiés des « charges mobiles » et qu'on pouvait essayer d'expliquer la forme des courbes expérimentales $V(x, t)$ en tenant compte de l'existence de ces charges.

Le problème posé de façon aussi générale est difficile à résoudre. C'est pourquoi nous avons fait quelques hypothèses simplificatrices.

I. — HYPOTHÈSES GÉOMÉTRIQUES

Nous avons d'abord supposé le diélectrique infini dans les deux directions Oy et Oz, perpendiculaires à la direction du champ appliqué Ox. Le potentiel en un point M du diélectrique est alors indépendant de y et z et n'est fonction que des variables x et t. Ceci reste vrai dans les échantillons minces étudiés en raison de la valeur élevée de leur constante diélectrique.

II. — HYPOTHÈSES SUR LE DIÉLECTRIQUE

Nous avons choisi un modèle simple de diélectrique : c'est un milieu homogène de constante diélectrique ϵ , neutre en chaque point au départ, dans lequel existent des charges susceptibles de se déplacer. Nous avons envisagé les deux cas suivants :

1) Seules les charges positives sont mobiles, les charges négatives sont incapables de se déplacer et restent donc uniformément réparties dans tout le diélectrique, même en présence d'un champ électrique. L'hypothèse inverse dans laquelle seules les charges négatives sont mobiles et les charges positives immobiles peut également être faite et mène à des calculs analogues.

2) Les charges positives et négatives en nombre égal, et uniformément réparties au départ, peuvent se déplacer toutes les deux quand on applique un champ électrique. Il y a au bout d'un certain temps accumulation de charges négatives près de l'électrode positive et accumulation de charges positives près de l'électrode négative.

III. — HYPOTHÈSES SUR LES ÉLECTRODES

Nous avons étudié les deux possibilités suivantes :

1) Les électrodes sont parfaitement « bloquantes » c'est-à-dire que les charges mobiles accumulées près des électrodes ne peuvent ni se décharger par un mécanisme du type électrolyse, ni sortir du diélectrique pour pénétrer dans l'électrode.

2) Les électrodes sont « semi-bloquantes » seulement. Les charges mobiles commencent par s'accumuler près des électrodes : leur concentration augmente de plus en plus jusqu'à atteindre une

« concentration superficielle maximum » caractéristique du contact diélectrique-électrode.

Ces trois hypothèses nous ont permis de faire le calcul de la fonction $V(x, t)$ en fonction des paramètres inconnus : concentrations initiales, mobilité, concentration superficielle maximum, des « charges mobiles ».

Ce sont ces calculs que nous allons exposer maintenant.

B) DIELECTRIQUE A UNE SEULE SORTE DE CHARGES MOBILES

I. — ENTRE ÉLECTRODES BLOQUANTES

On étudie le cas défini par le modèle suivant qui avait déjà été proposé précédemment (G. 57) :

- un seul type de charges mobiles (positives);
- deux électrodes bloquantes.

On appelle :

x	l'abscisse du point courant M rapportée à l'électrode 1.
$V(x, t)$	la différence de potentiel entre le point M(x) et l'électrode 1 à l'instant t.
$E(x, t)$	le champ électrique au point M à l'instant t.
$p(x, t)$	la densité de charge positive à l'instant t.
$j(x, t)$	la densité de courant à l'instant t.
N	(indépendant de x et t) la densité de charge négative.
V_1, E_1, p_1, j_1	les valeurs des fonctions correspondantes sur l'électrode 1.
V_2, E_2, p_2, j_2	les valeurs des fonctions correspondantes sur l'électrode 2.

1) Equations de départ

Dans le système MKSA rationalisé, ces différentes grandeurs sont liées par :

— la loi de Poisson :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{(p - N) q}{\epsilon \epsilon_0}$$

— l'expression de la densité de courant :

$$j = \mu q p E - q D \frac{\partial p}{\partial x}$$

où le premier terme représente la contribution due au champ électrique, lorsque l'on peut définir une mobilité. Le second terme représente le courant de diffusion. On admettra toujours par la suite que le système de charges est un gaz non dégénéré et que le coefficient de diffusion D est lié à la mobilité par la relation d'Einstein :

$$q D = \mu k T$$

— la loi de conservation des charges électriques :

$$\frac{\partial j}{\partial x} = - q \frac{\partial p}{\partial t}$$

— la relation entre champ et potentiel électrique :

$$E = - \frac{\partial V}{\partial x}$$

Ce système d'équations aux dérivées partielles doit être résolu en tenant compte des conditions aux limites suivantes :

— la chute de potentiel le long de l'échantillon est imposée :

$$V(L, t) - V(0, t) = V_2 - V_1$$

ce qui peut s'écrire également :

$$\int_{V_1}^{V_2} - \frac{dV}{E} = L$$

— la neutralité globale de l'échantillon se conserve puisque aucune charge ne peut sortir, donc :

$$\int_0^L (p - N) dx = 0$$

En tenant compte de la loi de Poisson, on en déduit la relation équivalente :

$$E_1 = E_2 \quad \text{quel que soit } t.$$

— les contacts sont bloquants, aucun courant ne peut donc exister en surface, soit :

$$j_1 = j_2 = 0 \quad \text{quel que soit } t.$$

2) Introduction des variables réduites

Ces équations se simplifient si on utilise des variables réduites.

Si l'unité d'énergie est le quantum thermique kT et si l'unité de longueur est la longueur de Debye L_D

$$L_D = \frac{1}{\alpha} = \left[\frac{kT\varepsilon\varepsilon_0}{2Nq^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

on est amené à introduire les variables réduites :

pour les différences de potentiel :

$$\omega = \frac{qV}{kT}$$

pour les champs électriques :

$$\eta = \frac{E}{E_0} \quad \text{où} \quad E_0 = \frac{kT}{qL_D}$$

pour les longueurs :

$$\xi = \frac{x}{L_D} = \alpha x$$

L'unité de temps la plus commode est le temps de relaxation diélectrique t_v :

$$t_v = \frac{1}{\gamma} = \frac{2q}{\alpha^2 kT\mu} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{Nq\mu} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\sigma_{\max}}$$

où $\sigma_{\max}$ représente la conductibilité qu'aurait le diélectrique si les électrodes n'étaient pas bloquantes mais ohmiques et si toutes les charges mobiles assuraient la conduction du courant.

La variable réduite pour le temps est alors :

$$\tau = \frac{t}{t_1} = \gamma t$$

On ne réduira pas les grandeurs j et p .

Le système des 4 lois qui régissent le problème se réduit à :

$$I \left\{ \begin{array}{l} 2 \quad \frac{\partial \tau_1}{\partial \xi} = \frac{p}{N} - 1 \\ \frac{j}{\alpha \mu k T} = p \eta - \frac{\partial p}{\partial \xi} \\ \frac{2}{\alpha \mu k T} \frac{\partial j}{\partial \xi} = - \frac{\partial p}{\partial \tau} \\ \eta = - \frac{\partial \omega}{\partial \xi} \end{array} \right.$$

On pose également :

$$V_1 = 0 \quad V_2 = \frac{kT}{q} \Omega \quad \eta = \frac{E_1}{E_0} \quad \eta_2 = \frac{E_2}{E_0}$$

Les 3 séries de conditions aux limites deviennent :

$$II \left\{ \begin{array}{l} \omega(\alpha L, \tau) - \omega(0, \tau) = \Omega \quad \text{équivalent à} \quad \int_0^{\Omega} - \frac{d\omega}{\eta} = \alpha L \\ \int_0^{\alpha L} p d\xi = N\alpha \quad \text{équivalent à} \quad \eta_1 = \eta_2 \\ j_1 = j_2 = 0 \end{array} \right.$$

3) Solution permanente du problème

Au bout d'un temps suffisamment long, un régime stationnaire s'établit, les dérivées par rapport au temps des fonctions ω , η , p et j s'annulent.

On démontre alors (cf. annexe 3) :

a) qu'il n'y a de courant permanent en aucun point du diélectrique;

b) qu'on peut expliciter p , η , ξ en fonction de ω ;

c) qu'on peut utiliser les conditions aux limites pour déterminer les constantes d'intégration.

Les résultats sont donnés par les systèmes d'équations III et IV :

$$\text{III} \quad \left\{ \begin{array}{l} j = 0 \\ p = N \exp (\omega_1 - \omega) \\ \eta = - [\omega + \exp (\omega_1 - \omega) + B]^{\frac{1}{2}} \\ \xi = \int_0^{\omega} \frac{du}{[u + \exp (\omega_1 - u) + B]^{\frac{1}{2}}} \end{array} \right.$$

ω_1 et B sont deux constantes définies par les relations suivantes:

$$\text{IV} \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_1 = \log \frac{\Omega}{1 - e^{-\Omega}} \\ \alpha L = \int_0^{\Omega} \frac{du}{[u + \exp (\omega_1 - u) + B]^{\frac{1}{2}}} \end{array} \right.$$

4) Solution générale du problème

Dans le cas général, on peut simplifier les équations de départ I et II en ne cherchant à déterminer que la fonction ω des variables ξ et τ .

On démontre (cf. annexe 4) que la fonction ω est une des solutions de l'équation aux dérivées partielles V :

$$\text{V} \quad \frac{\partial \omega}{\partial \tau} = 2 \frac{\partial^2 \omega}{\partial \xi^2} + \left(\frac{\partial \omega}{\partial \xi} \right)^2 - \omega - (1 + B)$$

où B est la constante précédemment définie.

La fonction $\omega(\xi, \tau)$ n'est pas complètement déterminée si on ne se donne pas une fonction initiale particulière. On verra que seules les conditions expérimentales permettent de fixer cette fonction.

Comme il ne nous a pas été possible de résoudre ce problème de façon complète nous réservons au chapitre suivant la discussion de cette équation et l'exposé des deux méthodes d'approximation proposées pour interpréter les résultats expérimentaux.

Nous allons maintenant nous occuper seulement de la solution permanente qui donne la valeur de ω en fonction de ξ quand $\tau \rightarrow \infty$.

5) Etude de la fonction $\omega(\xi)$ pour $\tau \rightarrow \infty$

La solution permanente du problème posé est donnée soit par le système d'équations III et IV, soit par l'équation différentielle obtenue à partir de l'équation V quand on annule $\frac{d\omega}{d\tau}$. Les deux méthodes conduisent à l'expression de ξ en fonction de ω :

$$\xi = \int_0^\omega \frac{du}{[u + \exp(\omega_1 - u) + B]^{\frac{1}{2}}}$$

Il faut inverser cette intégrale pour avoir $\omega(\xi)$. On a fait ce calcul pour un ensemble varié des constantes ω_1 et B. Comme ces constantes sont liées à Ω et à α pour les relations IV, on conçoit que la comparaison des courbes expérimentales $V(x)$ et théorique $\omega(\xi)$ permette d'atteindre la valeur, inconnue a priori, de la longueur de Debye, donc de la densité de porteurs N.

Dans l'annexe 5, on a démontré les résultats suivants :

a) Dans la région $0 < \omega < \Omega$, $0 < \xi < \alpha L$, la courbe $\omega(\xi)$ est une fonction constamment croissante présentant un point d'inflexion pour $\omega = \omega_1$ et $\xi = \xi_1$. La courbure est négative pour $0 < \omega < \omega_1$ (région 1) et positive pour $\omega_1 < \omega < \Omega$ (région 2). On appelle la région 1 la « région de charge d'espace » car elle correspond à la région d'accumulation des charges positives. La région 2 sera appelée la « région d'épuisement » car presque toutes les charges positives en sont parties.

b) On peut obtenir une expression approchée de $\omega(\xi)$ valable quand $\Omega \gg 1$ et $B \gg \exp \omega_1$.

La courbe $\omega(\xi)$ tend alors vers la parabole de courbure $\frac{1}{2}$ passant par les deux extrémités ($\omega = 0$, $\xi = 0$; $\omega = \Omega$, $\xi = \alpha L$) d'équation :

$$\omega \approx \xi \left(\frac{\xi}{4} + \frac{\Omega}{\alpha L} - \frac{\alpha L}{4} \right)$$

et B tend vers la valeur approchée :

$$B \approx \left(\frac{\Omega}{\alpha L} - \frac{\alpha L}{4} \right)^2$$

c) Les résultats obtenus sur calculatrice électronique permettent de construire les réseaux de courbes en coordonnées bi-réduites ($\frac{\omega}{\Omega}$ et $\frac{\xi}{\alpha L}$) qui s'inscrivent dans un carré de côté 1 et qui permettent une comparaison facile avec l'expérience car

$$\frac{\omega}{\Omega} = \frac{V}{V_2 - V_1} \quad \frac{\xi}{\alpha L} = \frac{x}{L}$$

Ces réseaux sont obtenus pour dix valeurs de Ω comprises entre 1 et 10^4 en attribuant à B une trentaine de valeurs différentes. Ces réseaux sont représentés sur les figures 10 à 19 : on a tracé les courbes pour quelques valeurs de B seulement pour ne pas surcharger les figures; mais la connaissance d'un réseau serré de courbes est nécessaire pour faire une interpolation précise de la courbe expérimentale au milieu des courbes théoriques.

6) *Interprétation physique des réseaux de courbes de la solution permanente*

a) *Etude de la région de charge d'espace.*

Sous une tension donnée et à une température déterminée (Ω fixé) la largeur relative de la région de charge d'espace

($\frac{\xi_1}{\alpha L} = \frac{x_1}{L}$) dépend très peu de B, soit de αL . Elle dépend donc

peu des paramètres physiques suivants :

constante diélectrique de l'échantillon

longueur de l'échantillon

densité des charges mobiles préexistant dans l'échantillon.

D'autre part, à une température donnée, la largeur relative de la région de charge d'espace est d'autant plus grande que Ω est plus faible (donc que la tension appliquée est plus faible). Par exemple, à $T = 300^\circ K$, on a les résultats suivants :

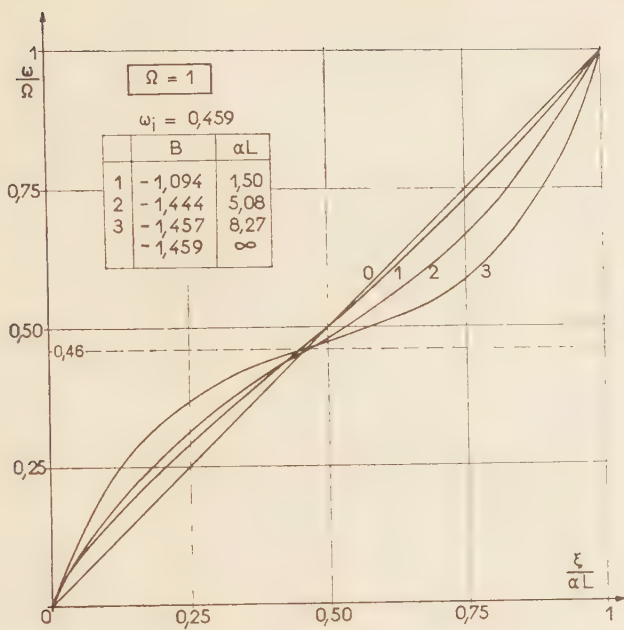


Fig. 10

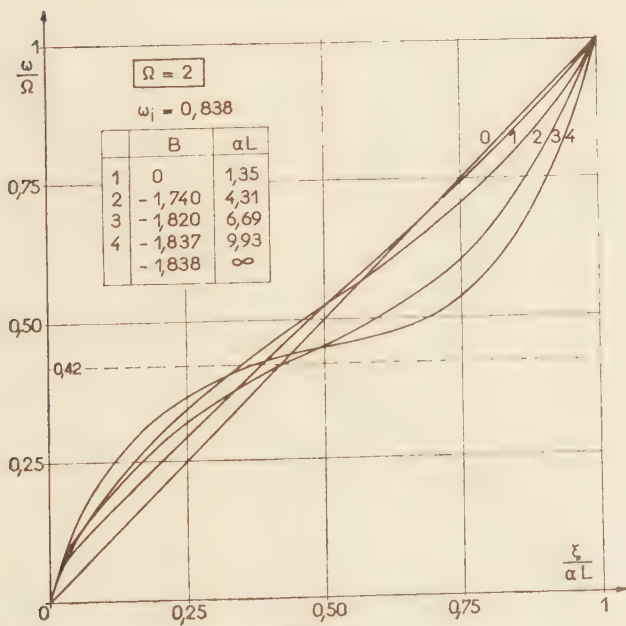
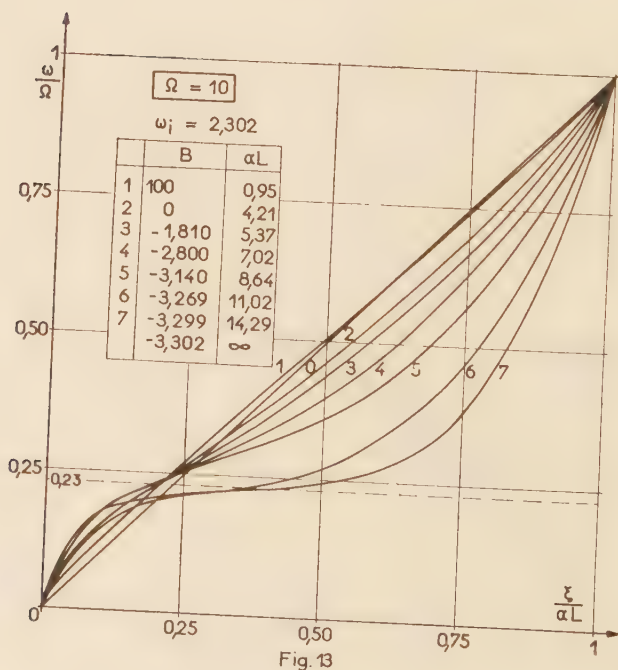
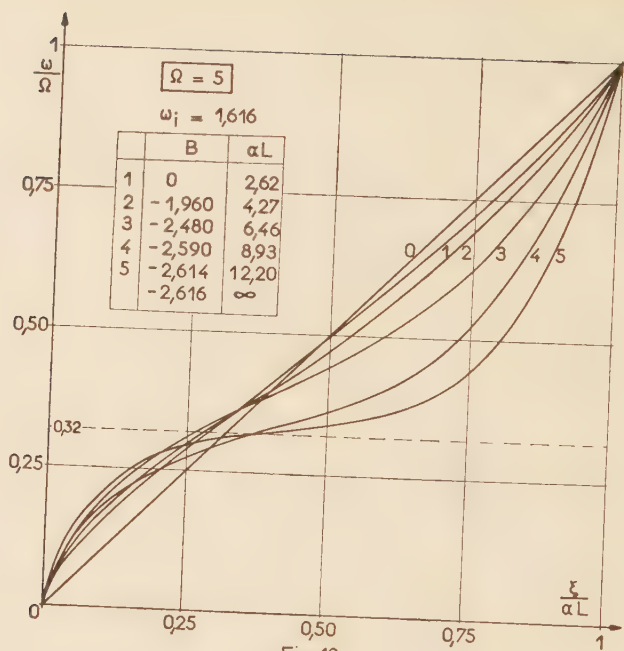
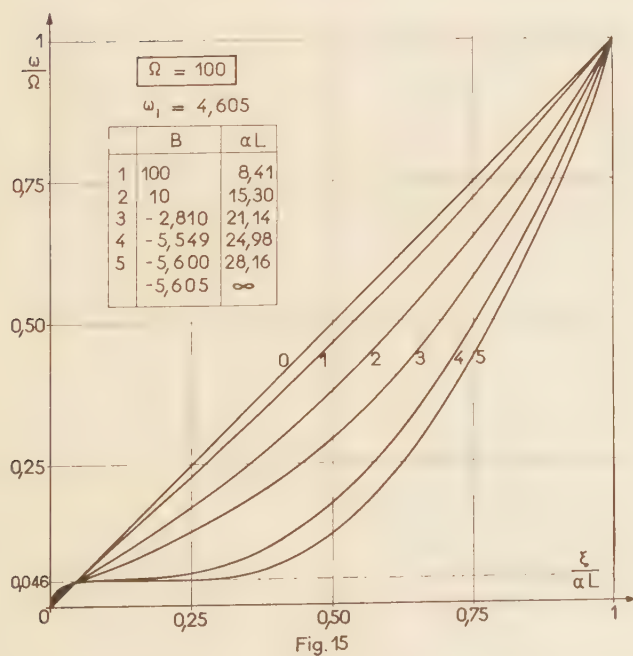
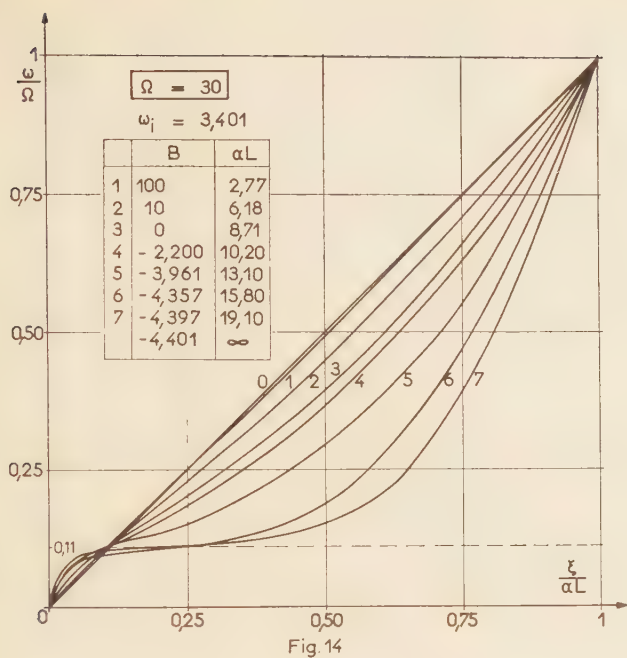


Fig. 11





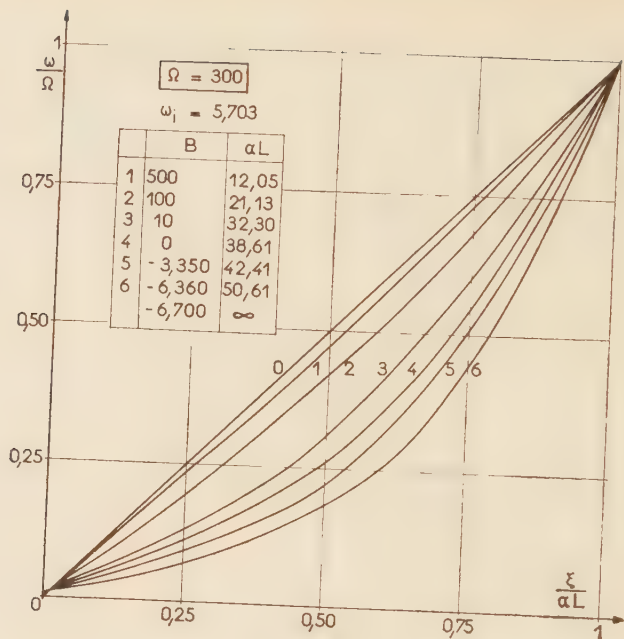


Fig. 16

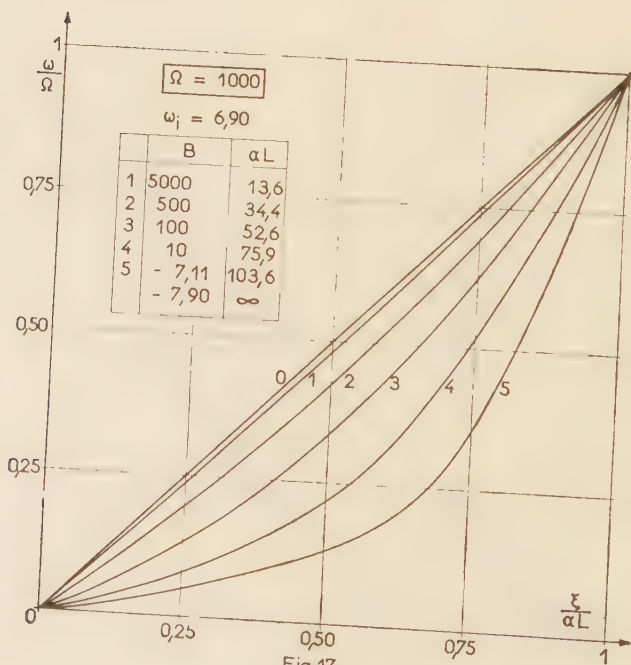


Fig. 17

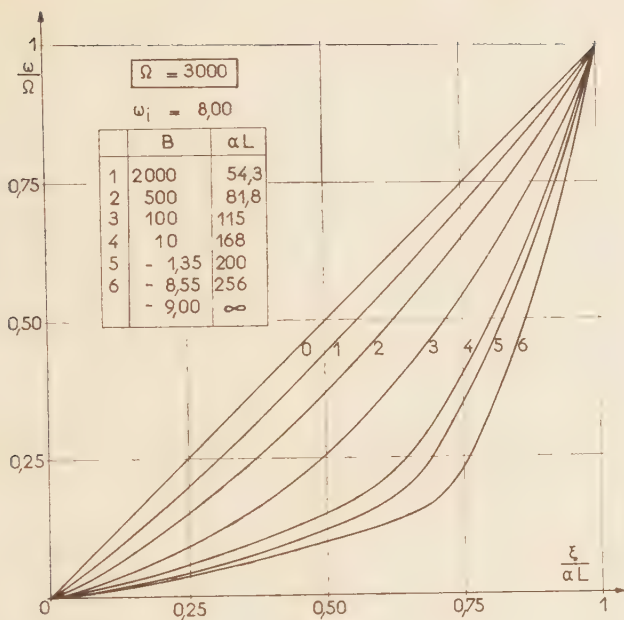


Fig. 18

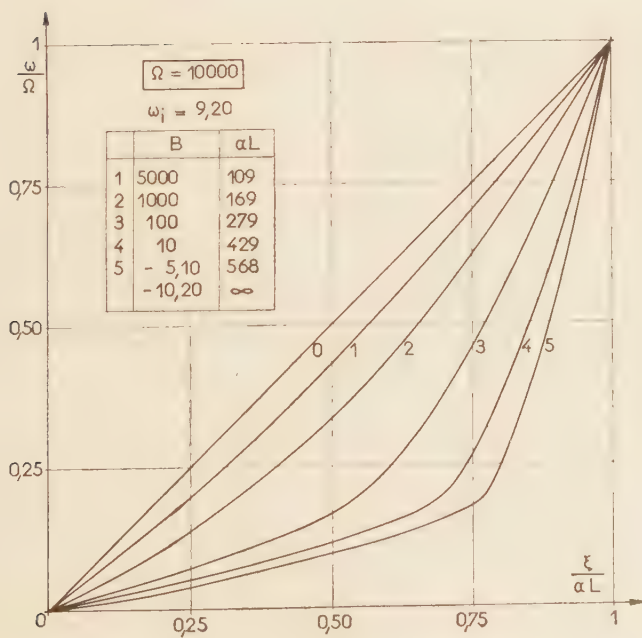


Fig. 19

$V_2 - V_1$ volts	Ω	$\frac{\Omega}{\omega_1}$	Valeurs extrêmes de $10^3 \frac{x_i}{L}$ sur les courbes construites
250	10000	0,0009	1 — 1
75	3000	0,0027	3 — 4
25	1000	0,0069	6 — 10
7,5	300	0,019	16 — 26
2,5	100	0,046	41 — 55
0,25	30	0,112	104 — 115
0,75	10	0,230	199 — 212
0,125	5	0,322	265 — 300
0,005	2	0,419	388 — 351
0,0025	1	0,459	400 — 470

En pratique, pour une tension appliquée de l'ordre de 100 volts, on ne pourra pas mettre en évidence cette région de charge d'espace.

b) Etude de la région d'épuisement.

Quelle que soit la valeur de Ω , la distance de la courbe à la 1^{re} bissectrice est d'autant plus grande que B est plus petit donc que αL est plus grand.

Pour une valeur de αL donnée, la distance de la courbe à la 1^{re} bissectrice est d'autant plus grande que Ω est plus petit. L'interpolation des résultats numériques permet de tracer le réseau de la figure 20 ($\alpha L = 50$, Ω variable).

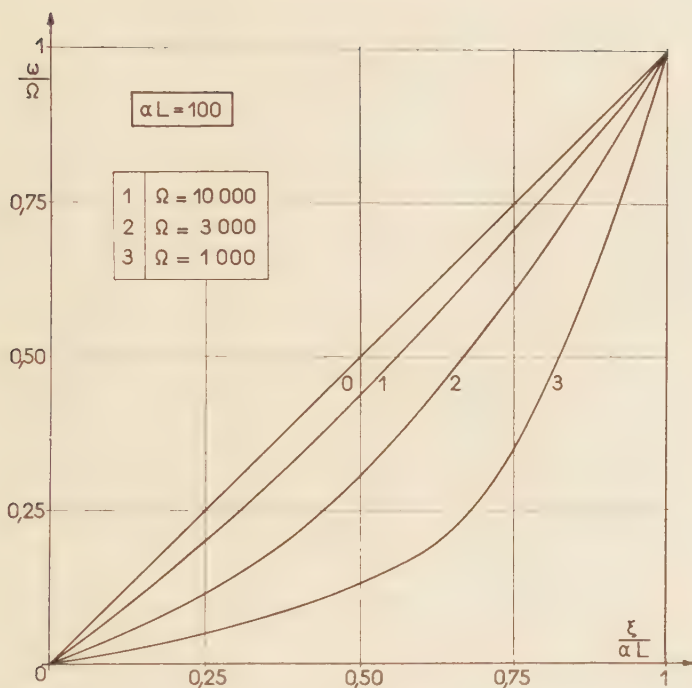


Fig. 20

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Mac Donald (M. D. 58-59 et 60).

Les conséquences expérimentales sont les suivantes :

Pour un matériau donné, on peut augmenter l'écart entre la droite et la courbe en augmentant la longueur L de l'échantillon et en diminuant la différence de potentiel appliquée.

7) Hypothèse des charges négatives mobiles

Supposons maintenant les charges positives fixes de densité uniforme et constante P et les charges négatives mobiles en densité non uniforme et variable $n(x, t)$.

Les équations fondamentales et les conditions aux limites sont analogues à celles obtenues précédemment. Nous nous contenterons ici de mentionner les différences avec le cas précédent.

On introduit la longueur de Debye L_D telle que :

$$L'_D = \frac{1}{\alpha'} = \left[\frac{kT\epsilon\epsilon_0}{2Pq^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

On vérifie que les courbes d'équilibre $\frac{\omega}{\Omega}$ en fonction de $\frac{\xi}{\alpha'L}$ sont symétriques par rapport au centre du carré C comme l'indique la figure 21. La région de charge d'espace est près de l'électrode positive.

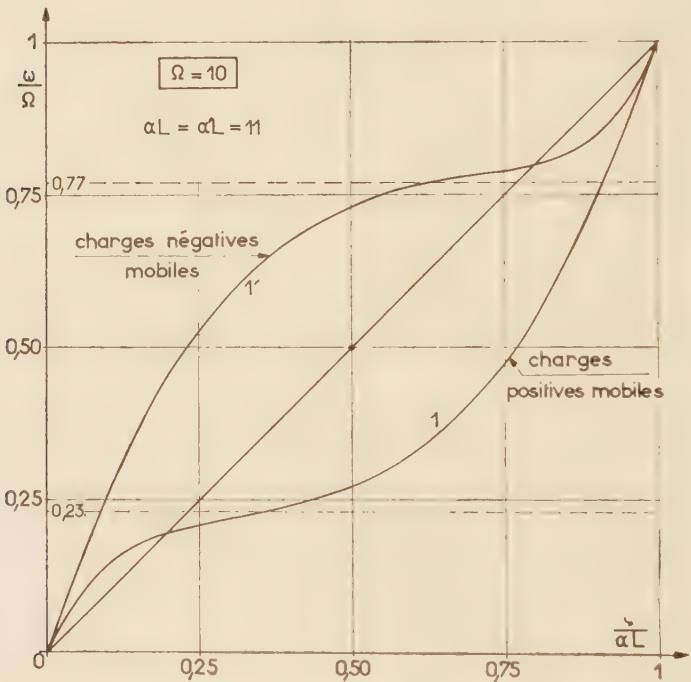


Fig 21

II. — ENTRE UNE ÉLECTRODE BLOQUANTE ET UNE ÉLECTRODE SEMI-BLOQUANTE

1) Définition du contact semi-bloquant

On ne le définit ici de façon précise que lorsque le régime stationnaire est établi. On étudiera donc seulement la solution permanente des équations.

On admet que les charges mobiles supposées positives ne peuvent pas s'accumuler en trop grand nombre au voisinage de la cathode; elles ont tendance à être neutralisées par des électrons provenant du métal de l'électrode suivant la réaction :

charge positive + électron $\rightleftharpoons$ atome neutre.

Quand l'équilibre est établi, cette réaction suit la loi d'action de masse. La concentration en électrons dans le métal et celle en atomes neutres dans le diélectrique étant grandes par rapport à la concentration en charges positives, on peut négliger leurs variations. La concentration en charges positives au niveau de l'électrode est alors une constante caractéristique du contact métal-diélectrique, on l'appellera P_s .

D'autre part, on admet qu'au niveau de l'autre contact, quand le régime stationnaire est établi, les électrons du diélectrique ne peuvent pas sortir : le contact est bloquant, aucun courant ne peut exister en surface.

Les nouvelles conditions aux limites s'expriment par les trois conditions du système II bis, valables pour $t \rightarrow \infty$.

$$\text{II bis} \left\{ \begin{array}{l} \omega(\alpha L, \infty) - \omega(0, \infty) = \Omega \text{ équivalent à } \int_0^\Omega -\frac{d\eta}{\eta} = \alpha L \\ \xi = 0; \omega = 0; p = P_s \\ j_1 = j_2 = 0 \end{array} \right.$$

Dans ce cas, le champ électrique n'est plus le même aux deux électrodes mais est lié à la charge totale Q restant dans l'échantillon (qui n'est plus neutre dans son ensemble), par la relation :

$$E_2 - E_1 = \frac{Q}{\epsilon \epsilon_0}$$

2) Etude de la solution stationnaire

Un calcul analogue à celui déjà fait dans l'annexe 3 montre que la solution stationnaire est dans ce cas donnée par le système d'équations III bis :

$$\text{III bis} \quad \left\{ \begin{array}{l} j = 0 \\ p = N \exp (\omega_c - \omega) \\ \eta = - [\omega + \exp (\omega_c - \omega) + C]^{\frac{1}{2}} \\ \xi = \int_0^{\omega} \frac{du}{[u + \exp (\omega_c - u) + C]^{\frac{1}{2}}} \end{array} \right.$$

où on a introduit les deux constantes ω_c et C définies par les relations IV bis :

$$\text{IV bis} \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_c = \log \frac{P_s}{N} \\ \alpha L = \int_0^{\Omega} \frac{du}{[u + \exp (\omega_c - u) + C]^{\frac{1}{2}}} \end{array} \right.$$

Les équations ne sont pas strictement identiques à celles définies par les systèmes III et IV.

En effet :

— le paramètre ω_c qui figure à la place de ω_i n'est pas lié à Ω

— on a toujours la relation :

$$\omega_c < \omega_i$$

puisque la densité de charges positives p est plus petite dans le cas semi-bloquant que dans le cas bloquant.

Néanmoins, on peut ramener les intégrales du type III bis et IV bis aux intégrales du type IV en introduisant un paramètre fictif Ω' lié à ω_c par la même relation que Ω à ω_i soit ici :

$$\omega_c = \frac{\Omega'}{1 - e^{-\Omega'}}$$

On aura $\Omega' < \Omega$ et on pourra décomposer αL et ξ (pour $\omega > \Omega'$) en deux intégrales, de la façon suivante :

$$\alpha L = \int_0^{\Omega'} \frac{du}{[u + \exp(\omega - u) + C]^{\frac{1}{2}}} + \int_{\Omega'}^{\Omega} \frac{du}{[u + \exp(\omega - u) + C]^{\frac{1}{2}}}$$

$$\xi = \int_0^{\Omega'} \frac{du}{[u + \exp(\omega - u) + C]^{\frac{1}{2}}} + \int_{\Omega'}^{\omega} \frac{du}{[u + \exp(\omega - u) + C]^{\frac{1}{2}}}$$

La 1^{re} intégrale est du type IV; la 2^e intégrale peut s'évaluer approximativement en négligeant dans l'intervalle (Ω' , Ω) le terme $\exp(\omega - u)$ devant $u + C$.

De ces remarques, on déduit :

- la valeur de αL
- la forme de $\omega(\xi)$: elle est identique à celle qu'on aurait obtenue dans le cas bloquant avec le couple Ω' , C tant que $0 < \omega < \Omega'$. Dans la région $\Omega' < \omega < \Omega$ la courbe a une allure approximativement parabolique.

3) Conséquences de cette étude

En toute rigueur, on constate que les courbes $\frac{\omega}{\Omega}$ en fonction de $\frac{\xi}{\alpha L}$, pour les valeurs Ω et αL données, obtenues avec un contact semi-bloquant sont toujours en-dessous des courbes obtenues avec deux électrodes bloquantes. Cet écart est d'autant plus sensible :

— que l'on est plus proche de la limite de la région de charge d'espace

— que l'on travaille avec des valeurs Ω plus basses

— que le contact est moins bloquant (P_s faible).

Cet écart reste faible dans la région d'équipement.

Pratiquement, dans les expériences que nous avons faites, l'incertitude sur les courbes dans la région de charge d'espace ne nous permet pas de déterminer ω_c . Il a donc fallu se placer à des valeurs de Ω suffisamment fortes pour que la région d'épuisement soit assez grande pour permettre les mesures. En effet, quand la condition d'épuisement est bien réalisée la courbure de $\omega(\xi)$ est directement liée à la concentration des charges négatives fixes. Peu importe alors que les charges mobiles soient concentrées près des électrodes ou partiellement neutralisées.

C) DIELECTRIQUE A DEUX SORTES DE CHARGES

I. — ENTRE ÉLECTRODES BLOQUANTES

1) Hypothèses et équations de départ

On reprend le modèle décrit ci-dessus (§ B. 1.) mais on admet que les charges positives et négatives peuvent se déplacer.

On appelle : $p(x, t)$ et $n(x, t)$ les densités de charges au point M à l'instant t .

$j_p(x, t)$ et $j_n(x, t)$ les densités de courant des charges positives et négatives, au point M à l'instant t .

Les équations fondamentales s'écrivent ici :

$$\text{loi de Poisson :} \quad \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{(p - n)q}{\epsilon \epsilon_0}$$

$$\text{courant de charges positives :} \quad j_p = \mu_p q p E - q D_p \frac{\partial p}{\partial x}$$

$$\text{courant de charges négatives :} \quad j_n = \mu_n q n E + q D_n \frac{\partial n}{\partial x}$$

$$\text{conservation des charges positives :} \quad q \frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\partial j_p}{\partial x}$$

$$\text{conservation des charges négatives :} \quad q \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial j_n}{\partial x}$$

$$\text{relation entre E et V :} \quad E = - \frac{\partial V}{\partial x}$$

On a introduit les mobilités μ_p et μ_n et les coefficients de diffusion D_p et D_n des charges positives et négatives. On les suppose liés par la relation d'Einstein.

Les conditions aux limites deviennent :

chute de potentiel le long de l'échantillon :
$$\int_{V_1}^{V_2} - \frac{dV}{E} = L$$

échantillon neutre dans son ensemble :

$$\int_0^L p dx = \int_0^L n dx = PL = NL$$

j_p et j_n nuls sur les électrodes :

$$(j_p)_1 = (j_n)_1 = (j_p)_2 = (j_n)_2 = 0.$$

On a introduit la densité de charges positives uniforme P (égale à la densité de charges négatives N) avant la mise sous tension.

De plus, la neutralité de l'échantillon entraîne encore l'égalité des champs électriques sur les deux électrodes :

$$E_1 = E_2$$

Mais cette condition unique n'est plus équivalente aux deux conditions ci-dessus exprimées.

2) *Solution permanente*

Au bout d'un temps suffisamment long, le régime stationnaire s'établit et les dérivées par rapport au temps des fonctions V , E , p , n , j_p et j_n s'annulent.

On démontre encore (comme on l'a fait dans l'annexe 3 avec une seule sorte de charges) qu'il n'y a pas de courant permanent de charges positives ni de charges négatives.

$$\left\{ \begin{array}{l} j_p = 0 \\ j_n = 0 \end{array} \right. \quad \text{quel que soit } x \text{ pour } t \rightarrow \infty$$

Il reste alors le système d'équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dE}{dx} = \frac{(p - n)q}{\epsilon\epsilon_0} \\ pE - \frac{kT}{q} \frac{dp}{dx} = 0 \\ nE + \frac{kT}{q} \frac{dn}{dx} = 0 \\ E = - \frac{dV}{dx} \end{array} \right.$$

qui admet pour intégrales premières :

$$\left\{ \begin{array}{l} pn = A^2 \\ E^2 = \frac{2kT}{\epsilon\epsilon_0} (n + p) + \text{Cte} \end{array} \right.$$

où A est une constante que nous appellerons « densité ou concentration d'inversion ». C'est la concentration au point où les densités de charges positives et négatives sont égales.

On introduit alors une longueur de Debye fictive, liée à la concentration d'inversion A :

$$L'_D = \frac{1}{\beta} = \left[\frac{kT\epsilon\epsilon_0}{2Aq^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Cette grandeur est un intermédiaire de calcul très commode mais n'a pas de sens physique réel.

La longueur de Debye réelle reste toujours définie pour les charges positives par

$$L_D = \frac{1}{\alpha} = \left[\frac{kT\epsilon\epsilon_0}{2Pq^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Elle a d'ailleurs la même valeur pour les charges négatives puisque $N = P$.

Comme au § B. 2, on définit les variables réduites en utilisant la longueur de Debye fictive comme unité de longueur.

$$\omega = \frac{qV}{kT} \quad \xi = \beta x \quad \eta = \frac{E}{E_0} \quad \text{où } E_0 = \frac{\beta kT}{q}$$

Les équations réduites du problème stationnaire sont données par le système VI.

$$\text{VI} \quad \left\{ \begin{array}{l} 2 \frac{d\eta}{d\xi} = \frac{p - n}{A} \\ p\eta - \frac{dp}{d\xi} = 0 \\ n\eta + \frac{dn}{d\xi} = 0 \\ \eta = - \frac{d\omega}{d\xi} \end{array} \right.$$

Les conditions aux limites associées sont données par le système VII :

$$\text{VII} \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_0^\Omega - \frac{d\omega}{\eta} = \beta L \\ \int_0^{\beta L} p d\xi = \int_0^{\beta L} n d\xi = P\beta L \\ \eta_1 = \eta_2 \end{array} \right.$$

Cette dernière relation peut remplacer une des deux équations précédentes.

Un calcul analogue à celui de l'annexe 3 montre que la solution est donnée par le système VIII :

$$\text{VIII} \quad \left\{ \begin{array}{l} p = A \exp \left(\frac{\Omega}{2} - \omega \right) \\ n = A \exp \left(\omega - \frac{\Omega}{2} \right) \\ \eta = - \left[2 \operatorname{ch} \left(\omega - \frac{\Omega}{2} \right) + B \right]^{\frac{1}{2}} \\ \xi = \int_{-\frac{\Omega}{2}}^{-\frac{\Omega}{2} + \omega} \frac{du}{[2 \operatorname{chu} + B]^{\frac{1}{2}}} \end{array} \right.$$

A et B sont 2 constantes d'intégration. La connaissance de A est liée à celle de βL , celle de B est déterminée par les paramètres physiques Ω et αL .

Les conditions aux limites conduisent aux deux relations suivantes :

$$\text{IX} \left\{ \begin{array}{l} \beta L = \int_{-\frac{\Omega}{2}}^{+\frac{\Omega}{2}} \frac{du}{[2 \operatorname{ch} u + B]^{\frac{1}{2}}} \\ (\alpha L)^2 = \int_{-\frac{\Omega}{2}}^{+\frac{\Omega}{2}} \frac{du}{[2 \operatorname{ch} u + B]^{\frac{1}{2}}} \\ \times \int_{-\frac{\Omega}{2}}^{+\frac{\Omega}{2}} \frac{e^{-u} du}{[2 \operatorname{ch} u + B]^{\frac{1}{2}}} \end{array} \right.$$

Pour trouver $\omega(\xi)$ et calculer βL on est conduit à évaluer une intégrale du type :

$$y = \int_v^\infty \frac{du}{[2 \operatorname{ch} u + B]^{\frac{1}{2}}}$$

ou son intégrale complémentaire (prise entre les bornes 0 et v).

Pour déterminer αL , il faut en plus calculer l'intégrale du type

$$z = \int_0^w \frac{e^{-u} du}{[2 \operatorname{ch} u + B]^{\frac{1}{2}}}$$

Ces intégrales sont étudiées dans les annexes 6 et 7.

Ici nous donnons seulement les résultats obtenus.

3) Etude de la fonction $\omega(\xi)$: calcul de A et P

a) Construction de la courbe $\omega(\xi)$:

Dans l'annexe 6, on montre que, suivant la valeur de B, le calcul de l'intégrale y se ramène à celui de combinaisons plus ou moins simples de fonctions elliptiques tabulées ou à celui de formules approximatives élémentaires. Il est alors possible de construire numériquement les courbes $\omega(\xi)$.

On constate que, quelle que soit la valeur de B, la fonction $\omega(\xi)$, dans la région $0 < \xi < \beta L$ est constamment croissante avec un point d'inflexion et un centre de symétrie pour $\omega = \frac{\Omega}{2}$.

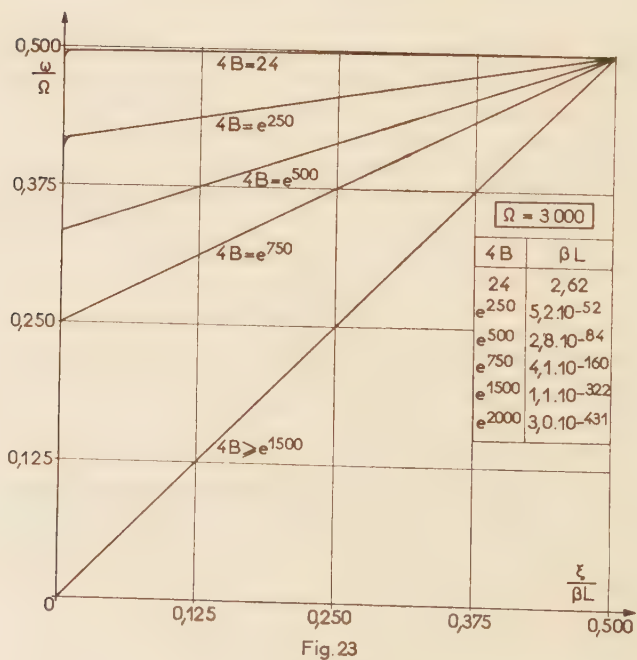
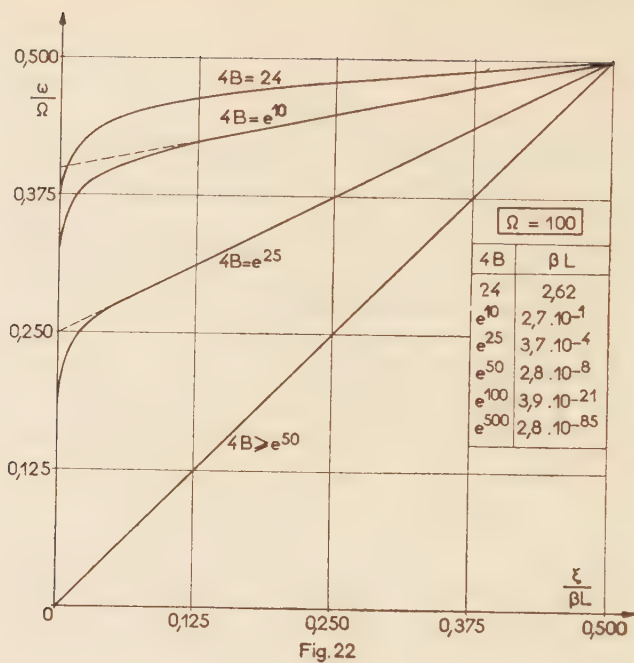
$\xi = \frac{\beta L}{2}$. On a construit les courbes $\frac{\omega}{\Omega}$ en fonction de $\frac{\xi}{\beta L}$ pour de nombreuses valeurs de B et en choisissant $\Omega = 100$ et $\Omega = 3.000$. Ces deux réseaux sont représentés sur les figures 22 et 23. (On y a seulement représenté la moitié de la courbe $0 < \frac{\omega}{\Omega} < \frac{1}{2}$).

Pour $\Omega = 3.000$, la répartition du potentiel est pratiquement linéaire, sauf au voisinage de l'électrode où la chute de potentiel est très brutale. La région linéaire est la « région d'épuisement » : les charges positives et négatives mobiles sont pratiquement toutes parties et l'échantillon est neutre. Là où la courbure est grande se trouve, au contraire, la région d'accumulation des charges dite « région de charge d'espace ». La pente m de la tangente d'inflexion quand $B > 10^3$ est approximativement égale à :

$$m = \frac{2 \log 4 B}{\Omega}$$

Sa mesure donne la valeur de B quand Ω est fixé. La courbe $\omega(\xi)$ se confond avec la première bissectrice pour toute valeur $B > B_c$ avec $4 B_c = \exp \frac{\Omega}{2}$

Pour $\Omega = 100$, la région de charge d'espace est plus large et la partie linéaire moins grande; l'interpolation des courbes expérimentales au milieu des courbes théoriques permet de trouver B.



b) Calcul de βL :

On démontre les formules approximatives suivantes (cf. annexe 6) :

Si $|B| < 2$ on pose $B = 2 \cos 2\theta$; $k = \sin \theta$

$$K = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\psi}{(1 - k^2 \sin^2 \psi)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\beta L \neq 2 K$$

Si $2 < B < 10^4$ on pose $B = 2 (1 + 2 \operatorname{tg}^2 \theta)$; $k = \sin \theta$

$$K = \int_0^1 \frac{dt}{[(1 - t^2)(1 - k^2 t^2)]^{\frac{1}{2}}}$$

$$\beta L \neq 2 K \cos \theta$$

Si $10^4 < B < B_c$ $\beta L \neq \frac{2}{B^{\frac{1}{2}}} \log 4 B$

Si $B > B_c$ $\beta L \neq \frac{\Omega}{B^{\frac{1}{2}}}$

Le tableau, page suivante, donne les valeurs de B et βL correspondantes quand $B_c < 10^4$.

On voit que βL est pratiquement indépendant de Ω tant que $B < B_c$.

c) Calcul de αL :

On démontre dans l'annexe 7 que :

si $B < \exp \frac{\Omega}{2}$, soit pratiquement $B < B_c$

$$\int_{-\frac{\Omega}{2}}^{+\frac{\Omega}{2}} \frac{e^{-u} du}{(2 \operatorname{ch} u + B)^{\frac{1}{2}}} \neq 2 \exp \frac{\Omega}{2}$$

$$\text{si } B > \exp \frac{\Omega}{2} \int_{-\frac{\Omega}{2}}^{+\frac{\Omega}{2}} \frac{e^{-u} du}{(2 \operatorname{ch} u + B)^{\frac{1}{2}}} \approx \frac{\exp. \frac{\Omega}{2}}{B^{\frac{1}{2}}}$$

$ B < 2$			$B > 2$		
θ	K	B	βL	B	βL
0	1,5709	2,000	3,142	2,00	3,142
10	1,5828	1,879	3,166	2,12	3,118
20	1,6200	1,532	3,240	2,53	3,026
30	1,6858	1,000	3,372	3,33	2,920
40	1,7868	0,347	3,574	4,80	2,738
45	1,8541	0,000	3,708	6,00	2,622
50	1,9356	— 0,347	3,871	7,68	2,490
60	2,1565	— 1,000	4,313	14,00	2,158
70	2,5046	— 1,532	5,009	32,20	1,714
74	2,7081	— 1,696	5,416	50,64	1,493
78	2,9786	— 1,827	5,957	90,53	1,238
81	3,2553	— 1,902	6,511	162,00	1,097
83	3,5004	— 1,941	7,001	267,00	0,854
85	3,8317	— 1,969	7,663	524,00	0,666
87	4,3387	— 1,999	8,677	1461,00	0,452
89	5,4349	— 1,999	10,870	3131,00	0,190

De plus, la valeur de βL dépend de B, il en résulte les formules suivantes pour αL :

$$|B| < 2 \quad (\alpha L)^2 = 2 K \exp \frac{\Omega}{2}$$

$$2 < B < 10^4 \quad (\alpha L)^2 = 4 K \cos \theta \exp \frac{\Omega}{2}$$

$$10^4 < B < B_c \quad (\alpha L)^2 = \frac{4 \log 4 B \exp \frac{\Omega}{2}}{B^{\frac{1}{2}}}$$

$$B > B_c \quad (\alpha L)^2 = \frac{\Omega}{B} \exp \frac{\Omega}{2}$$

La valeur de B étant déduite de la comparaison du réseau théorique $(\frac{\omega}{\Omega}, \frac{\xi}{\beta L})$ et expérimental $(\frac{V}{W}, \frac{x}{L})$, ces formules per-

mettent de calculer βL . On en déduit la longueur de Debye et la densité initiale de porteurs.

4) *Signification physique de ces résultats*

Lorsqu'un échantillon contient deux sortes de charges mobiles entre électrodes bloquantes, la répartition du potentiel est symétrique. De plus, elle est pratiquement linéaire dans presque toute la longueur de l'échantillon, mais présente deux variations brutales de potentiel près des électrodes. Cette variation est d'autant plus brutale que l'échantillon est sous plus haute tension et qu'il contient plus de charges mobiles. La répartition linéaire s'écarte en même temps de la première bissectrice.

Cette théorie avait déjà été partiellement ébauchée par Jaffé (J. 33) et plus tard par Mac Donald (M.D. 53 et 54), mais nous l'avons complétée et présentée sous une forme directement comparable à nos expériences.

En fait, les courbes expérimentales ne sont pas symétriques, ceci nous a amenés à faire l'hypothèse d'un contact semi-bloquant.

II. -- ENTRE UN CONTACT SEMI-BLOQUANT ET UN CONTACT BLOQUANT

1) *Nouvelles conditions aux limites*

Comme on l'a expliqué au paragraphe B, II, on doit remplacer les conditions qui expriment la neutralité de l'échantillon par les conditions traduisant l'existence d'une densité superficielle maximum P_s (ou N_s) et la conservation des charges négatives (ou positives).

On aura pour un contact semi-bloquant pour charges positives :

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_0^L n dx = NL \\ \\ p = P_s \quad \text{pour } \omega = 0 \end{array} \right.$$

Pour un contact semi-bloquant pour charges négatives :

$$\left\{ \begin{array}{l} L \\ \int_0^{\cdot} p dx = PL \\ n = N_S \text{ pour } \omega = \Omega \end{array} \right.$$

On démontre que ces deux cas se déduisent l'un de l'autre par une symétrie par rapport au point $\omega = \frac{\Omega}{2}$, $\xi = \frac{\beta L}{2}$; on n'en traitera donc qu'un seul.

2) *Contact semi-bloquant pour charges positives ;
équations générales*

En partant du système d'équations VI et des conditions aux limites VII *bis* suivantes :

$$\text{VII bis} \left\{ \begin{array}{l} \int_0^{\Omega} - \frac{d\omega}{\eta} = \beta L \\ \int_0^{\cdot} n d\xi = N\beta L \\ p = P_S \text{ pour } \omega = 0 \end{array} \right.$$

On arrive aux résultats :

$$\text{VIII bis} \left\{ \begin{array}{l} p = A \exp (\omega_1 - \omega) \\ n = A \exp (\omega - \omega_1) \\ \eta = - [2 \operatorname{ch}(\omega - \omega_1) + B]^{\frac{1}{2}} \\ \xi = \int_{-\omega_1}^{\omega - \omega_1} \frac{du}{[2 \operatorname{ch} u + B]^{\frac{1}{2}}} \end{array} \right.$$

où ω_1 , A, B sont trois constantes déterminées par les 3 relations
IX bis

$$\text{IX bis} \left\{ \begin{array}{l} \frac{P}{A} = \exp \omega_1 \omega_1 \leq \frac{\Omega}{2} (= \text{pour contact bloquant}) \\ \beta L = \int_{-\omega_1}^{\Omega - \omega_1} \frac{du}{[2 \cosh u + B]^{\frac{1}{2}}} \\ (\alpha L)^2 = \int_{-\omega_1}^{\Omega - \omega_1} \frac{du}{[2 \cosh u + B]^{\frac{1}{2}}} \times \int_{-\Omega + \omega_1}^{\omega_1} \frac{e^{-u} du}{[2 \cosh u + B]^{\frac{1}{2}}} \end{array} \right.$$

On est donc ramené au même type d'intégrales que celles étudiées dans les annexes 6 et 7.

3) Allure des courbes $\omega(\xi)$: calcul de N et P_s .

Les courbes $\omega(\xi)$ ne sont plus symétriques par rapport au point d'ordonnée $\frac{\Omega}{2}$ mais par rapport au point d'ordonnée ω_1 . Elles se déduisent de la courbe $v(y)$ de la figure 40 de l'annexe 6 en plaçant les bornes $-\omega_1$ et $\Omega - \omega_1$, au lieu de $-\frac{\Omega}{2}$ et $\frac{\Omega}{2}$.

Quand $B > 10^4$, la pente de la tangente d'inflexion dans la représentation $\frac{\omega}{\Omega}$ en fonction de $\frac{\xi}{\beta L}$ est toujours $m = \frac{2 \log 4B}{\Omega}$; elle permet de trouver B connaissant Ω .

Quand $B < 10^4$, l'interpolation de la courbe expérimentale dans le réseau théorique détermine la valeur de B.

Les formules approximatives donnant βL en fonction de B sont toujours valables. On en déduit la valeur de A.

Par contre le calcul de αL se fait en tenant compte de la valeur de l'intégrale :

$$\int_{-\Omega + \omega_1}^{\omega_1} \frac{e^{-u} du}{[2 \cosh u + B]^{\frac{1}{2}}} \neq 2 \exp(\Omega - \omega_1) \text{ si } B < \exp(\Omega - \omega_1)$$

$$\int_{-\Omega + \omega_1}^{\omega_1} \frac{e^{-u} du}{[2 \cosh u + B]^{\frac{1}{2}}} \neq \frac{\exp(\Omega - \omega_1)}{B^{\frac{1}{2}}} \text{ si } B > \exp(\Omega - \omega_1)$$

On en déduit la valeur de N .

La détermination de P_s se déduit des valeurs de ω_1 et de A .

4) Conséquences pratiques

L'observation de la dissymétrie de la courbe permet de trouver l'électrode semi-bloquante comme le montre la figure 24. La détermination expérimentale de B et ω_1 est peu précise, ce qui rend le calcul de βL , A , αL et P_s incertain.

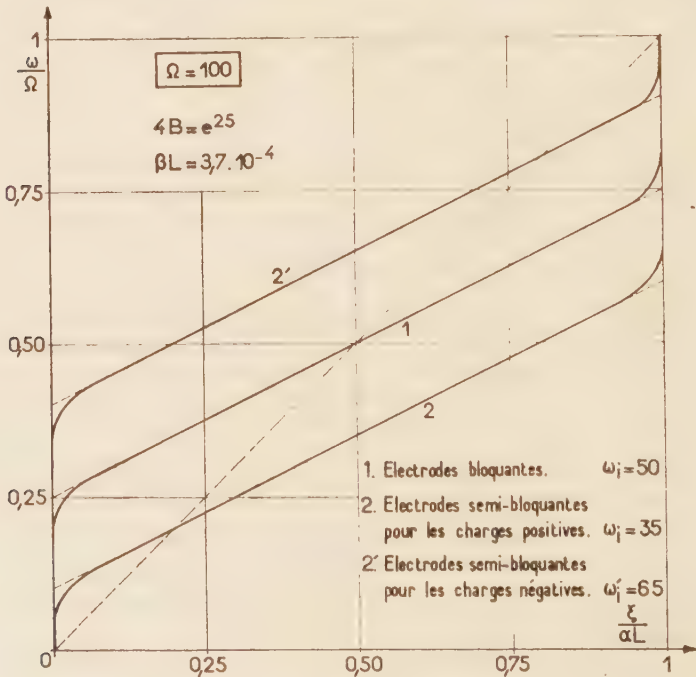


Fig. 24

Néanmoins, le dépouillement des courbes enregistrées pour certains échantillons a donné des valeurs de N tellement grandes que nous avons été conduits à faire l'hypothèse de deux contacts semi-bloquants.

III. — ENTRE DEUX ÉLECTRODES SEMI-BLOQUANTES

1) Conditions aux limites; équations de départ; solution

a) Il existe une densité superficielle maximum :

P_s pour les charges positives près de l'électrode négative

N_s pour les charges négatives près de l'électrode positive

On suppose encore qu'il n'y a pas de courant permanent quand l'équilibre est atteint.

b) Le problème est toujours régi par les équations VI mais les conditions aux limites sont données par le système VII ter :

$$\text{VII ter} \left\{ \begin{array}{l} \int_0^{\Omega} - \frac{d\omega}{\eta} = \beta L \\ p = P_s \text{ pour } \omega = 0 \\ n = N_s \text{ pour } \omega = \Omega \end{array} \right.$$

c) La solution de ces équations est encore donnée par le système VIII bis mais les constantes A et ω_1 n'ont plus les mêmes significations; le système IX bis est alors remplacé par le système IX ter :

$$\text{IX ter} \left\{ \begin{array}{l} A = (P_s N_s e^{-\Omega})^{\frac{1}{2}} \\ \omega_1 = \frac{\Omega}{2} + \frac{1}{2} \log \frac{P_s}{N_s} \\ \beta L = \int_{-\omega_1}^{\Omega - \omega_1} \frac{du}{[2 \cosh u + B]^{\frac{1}{2}}} \end{array} \right.$$

Il n'est plus possible, quand le régime stationnaire est atteint, de relier la densité initiale de charges mobiles N ou P à une grandeur observable.

2) Allure des courbes $\omega(\xi)$, calcul de F_s et N_s .

Les courbes $\omega(\xi)$ ont la même allure que dans le cas précédent mais la valeur de l'ordonnée du point d'inflexion ω_i est liée au rapport $\frac{P_s}{N_s}$; la figure 24 peut traduire les trois cas suivants :

$$\text{courbe 1 :} \quad P_s = N_s \quad \omega_i = \frac{\Omega}{2}$$

$$\text{courbe 2' :} \quad P_s > N_s \quad \omega_i > \frac{\Omega}{2}$$

$$\text{courbe 2 :} \quad P_s < N_s \quad \omega_i < \frac{\Omega}{2}$$

Le paramètre B est encore déterminé par interpolation de la courbe expérimentale au milieu des courbes théoriques. La valeur βL qui s'en déduit permet de calculer A , d'où le produit $P_s N_s$. Or, le rapport $\frac{P_s}{N_s}$ se déduit de la détermination expérimentale de ω_i . On peut alors calculer séparément N_s et P_s .

Ces hypothèses ont donné une interprétation de nos résultats plus satisfaisant que les précédentes.

D) INTERET DE CETTE ETUDE THEORIQUE

Les modèles théoriques étudiés ont été choisis dans le but d'interpréter nos résultats expérimentaux. Cependant, ces calculs pourraient être utilisés dans des domaines variés où le problème de la répartition des potentiels a déjà été posé mais résolu de façon trop incomplète pour atteindre des valeurs numériques de potentiel.

Par exemple, le modèle à un seul porteur convient pour étudier un contact métal-semiconducteur n ou p : la longueur de Debye et le temps de relaxation diélectrique sont très petits et la région de variation non linéaire de potentiel très étroite (E. 58).

Le modèle à 2 porteurs est très classique : il convient aussi bien aux semiconducteurs intrinsèques (J. 52), aux cristaux ioniques (F. 54), aux halogénures photoconducteurs (V. H. 53), aux électrolytes (J. C. 52) (M. D. 62). D'ailleurs dans la plupart de ces théories, les auteurs ne s'intéressent qu'au problème de la superposition d'une faible composante alternative à la différence de potentiel appliquée. Il leur est alors possible de linéariser les équations sans plus s'inquiéter par la suite des composantes continues. L'étude des répartitions de potentiel dans les jonctions p. i. n. de semiconducteurs a conduit Prim (P. 53) à résoudre complètement le système d'équations VI dans quelques cas particuliers. Les conditions aux limites qu'il utilise sont évidemment différentes des nôtres et liées au problème qu'il étudie.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES CÉRAMIQUES DE TITANATE DE BARYUM

Nous avons observé des répartitions de potentiel dans de nombreux échantillons : céramiques de titanate de baryum (1) et de rutile, monocristaux de rutile et de gash (2). Seuls les résultats sur les céramiques de titanate de baryum peuvent être interprétés dans le cadre de la théorie exposée au 2^e chapitre. Aussi ne donnerons-nous les répartitions de potentiel que dans ce matériau. Les premiers résultats ont d'ailleurs déjà été publiés (G. 59).

A) RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Une étude qualitative rapide permet de classer ces céramiques en trois catégories :

— lorsque la courbe $V(x)$ présente une seule courbure, la céramique ne contient qu'un seul porteur;

— lorsque la courbe $V(x)$ présente une région centrale linéaire, la céramique contient deux porteurs de signe différents;

lorsque la courbe $V(x)$ présente plusieurs courbures, la céramique est hétérogène.

(1) Composition : titanate de baryum avec faibles additions d'oxydes de terres rares.

(2) Gash = sulfate double hexahydraté de guanidine et d'aluminium.

I. — CÉRAMIQUES A UNE SEULE SORTIE DE CHARGES MOBILES

Ces échantillons sont les plus fréquents, trois d'entre eux ont été étudiés spécialement parce qu'ils donnaient des courbes particulièrement régulières. La céramique n° 1 a été étudiée point par point sans compensation automatique. Les céramiques n° 13 et 17 ont donné des courbes $V(x)$ enregistrées.

Nous avons exécuté sur ces échantillons quatre types d'expériences que nous allons décrire et interpréter.

1) *Expérience 1 :*

Régime stationnaire sous différentes tensions

a) *Etude qualitative :*

Lorsque l'échantillon est placé sous une différence de potentiel W , la courbe $V(x)$ présente d'abord une légère courbure. Cette courbure s'accroît lentement et au bout d'un temps suffisamment long (quelques jours à une semaine suivant les échantillons), la courbe $V(x)$ se stabilise : l'état stationnaire, qu'on appellera plus brièvement l'« équilibre », est atteint.

La figure 25 montre ces répartitions de potentiel pour la céramique 1 placée sous 75 volts.

Le signe de la courbure indique que ce sont des charges mobiles positives qui se sont déplacées et accumulées près de

l'électrode négative dans une région trop étroite ($\frac{x_1}{L} = 0,003$

pour $W = 75$ volts d'après la théorie précédente) pour être visible sur l'enregistrement. Les charges négatives sont restées uniformément réparties.

Si on recommence plusieurs fois cette expérience, les courbes d'équilibre sont reproductibles moyennant quelques précautions (serrer faiblement l'échantillon entre les électrodes pour ne pas créer de défauts localisés, éliminer les charges parasites de surface, ne pas souiller l'échantillon).

Si on applique une tension W' plus petite que W , on observe que la courbure relative est la plus grande sous la différence de potentiel la plus petite comme l'indique la figure 26 relative à la céramique 13. Ceci est conforme à la théorie vue précédemment (fig. 21). Des phénomènes du même genre ont été observés pour

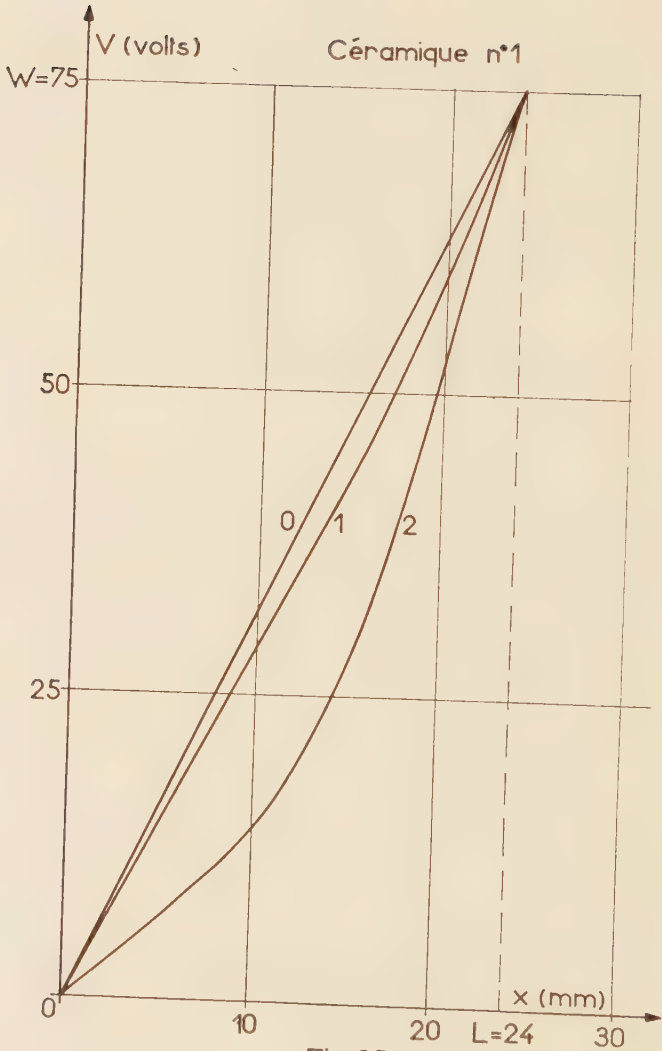


Fig.25

1. Quelques minutes après la mise sous tension la courbe évolue
2. Quelques jours après. L'équilibre est atteint

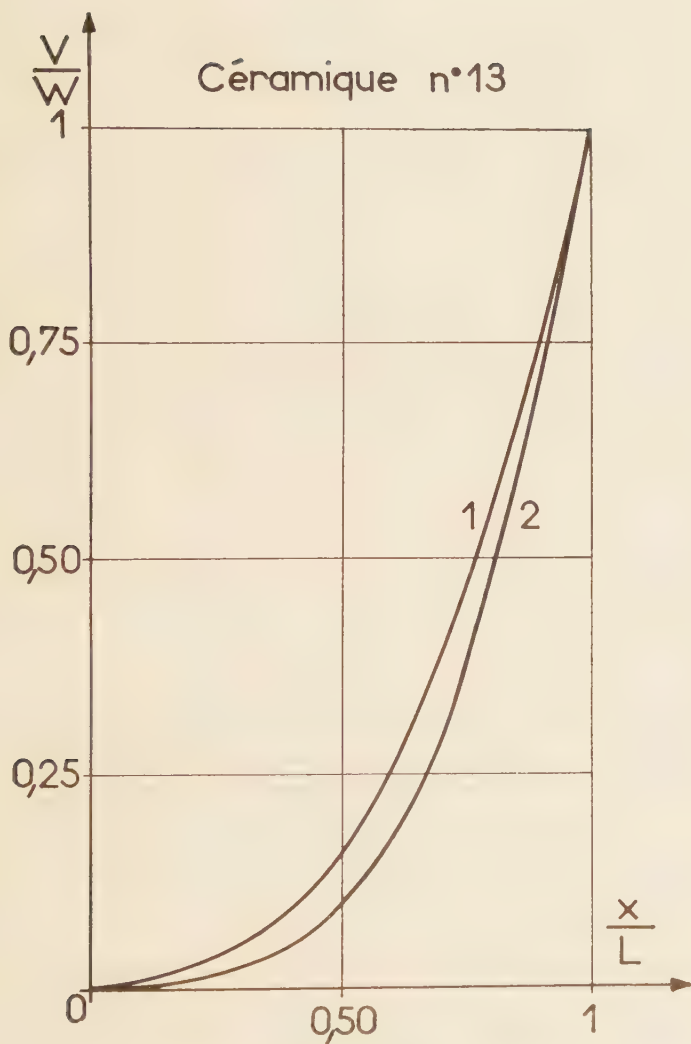


Fig. 26

1. Equilibre avec $W = 75$ volts

2. Equilibre avec $W' = 45$ volts

d'autres échantillons. Une différence de potentiel appliquée en sens inverse donne une courbe d'équilibre identique.

b) *Etude quantitative :*

a) Les courbes d'équilibre permettent d'atteindre la valeur de la longueur de Debye :

$$L_D = \frac{1}{\alpha}$$

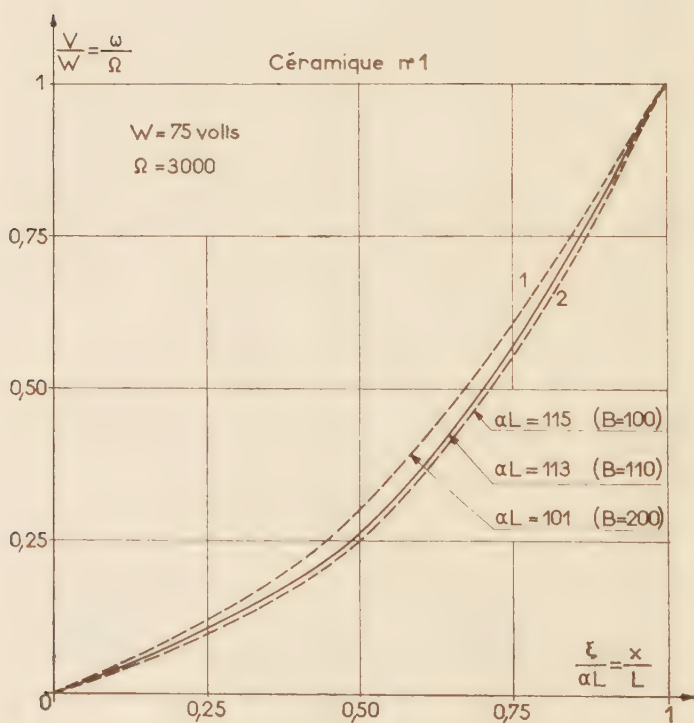


Fig. 27

Détermination graphique de αL et B

Courbe expérimentale en trait plein, courbes théoriques en tirets

Deux procédés ont été utilisés pour cette détermination :

— Quand la valeur de W correspond à une valeur de Ω des réseaux théoriques (fig. 10 à 19), on compare la courbe expérimentale $(\frac{V}{W}, \frac{x}{L})$ remise à l'échelle des courbes théoriques

$(\frac{\omega}{\Omega}, \frac{\xi}{\alpha L})$ comme l'indique la figure 27 : on encadre la courbe

expérimentale par deux courbes théoriques et on interpole les valeurs de B et de αL . La détermination est bonne (à 2 ou 3 % près) dans une partie de la région d'épuisement suffisamment éloignée des électrodes. Les valeurs obtenues de cette façon pour les céramiques 1 et 13 sous 75 volts sont données par le tableau :

Céramiques sous 75 volts	B	αL	L (m)	α (m ⁻¹)	$10^6 \cdot L_D$ (m)
Céramique 1	110	113	$2,38 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^3$	210
Céramique 13	55	143	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^3$	125

— Quand la valeur de W ne correspond pas à une valeur de Ω calculée, on utilise l'équation différentielle de l'équilibre sous forme non réduite (formule V, 2^e chapitre) :

$$- \alpha^2 \frac{kT}{q} V + \left(\frac{dV}{dx} \right)^2 - \frac{kT}{q} \frac{d^2V}{dx^2} + Cte = 0$$

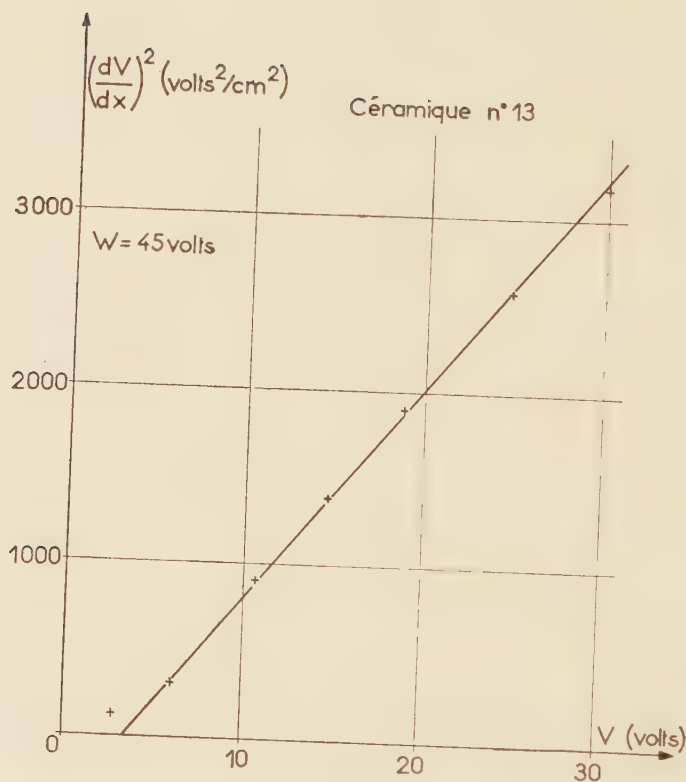


Fig.28

Détermination graphique de α^2

Comme la courbure varie peu $\frac{d^2V}{dx^2}$ est pratiquement constant tout le long de $V(x)$. Le tracé de la courbe $\left(\frac{dV}{dx}\right)^2$ en fonction de V doit être une droite dont la pente donne α^2 . Il en est bien ainsi comme le montre la figure 28 relative à la céramique 13 sous 45 volts. Le tableau ci-dessous a été obtenu de cette façon; les valeurs ainsi déterminées sont peu précises.

Céramiques sous 45 volts	α^2 (m ⁻²)	α (m ⁻¹)	$10^6 \cdot L_0$ (m)
Céramique 13	$4,8 \cdot 10^7$	$6,9 \cdot 10^3$	145
Céramique 17	$5,2 \cdot 10^7$	$7,1 \cdot 10^3$	141

Néanmoins, la valeur de α obtenue pour la céramique 13 est comparable à celle calculée sous 75 volts.

β) De la valeur de α on déduit également la densité de porteurs fixes N par la formule :

$$N = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{2 q^2} \alpha^2$$

Or, $T = 300^\circ \text{K}$; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ joule/degré; $q = 1,60 \cdot 10^{-19}$ coulomb; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ farad mètre. La constante diélectrique ε varie peu d'un échantillon à l'autre : la valeur moyenne mesurée est $\varepsilon = 2800$.

D'où $N = 2,00 \cdot 10^9 \alpha^2$ charges/m³.

Les résultats pour les 3 céramiques sont :

	α (m ⁻¹)	N (m ⁻³)
Céramique 1	$4,7 \cdot 10^3$	$4,4 \cdot 10^{16}$
Céramique 13	$8,0 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{17}$
Céramique 17	$7,1 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{17}$

2) Expérience 2 : Rupture d'équilibre

L'échantillon étant en équilibre sous la différence de potentiel $W = V_2 - V_1$, on abaisse brutalement le potentiel V_2 de l'électrode 2. On enregistre les courbes de répartition de potentiel sous différentes tensions décroissantes W_i ($i = 1.2.3.4.5...$) puis zéro en opérant le plus rapidement possible; on obtient alors un réseau de courbes tel que celui de la figure 29 relatif à la céramique 1.

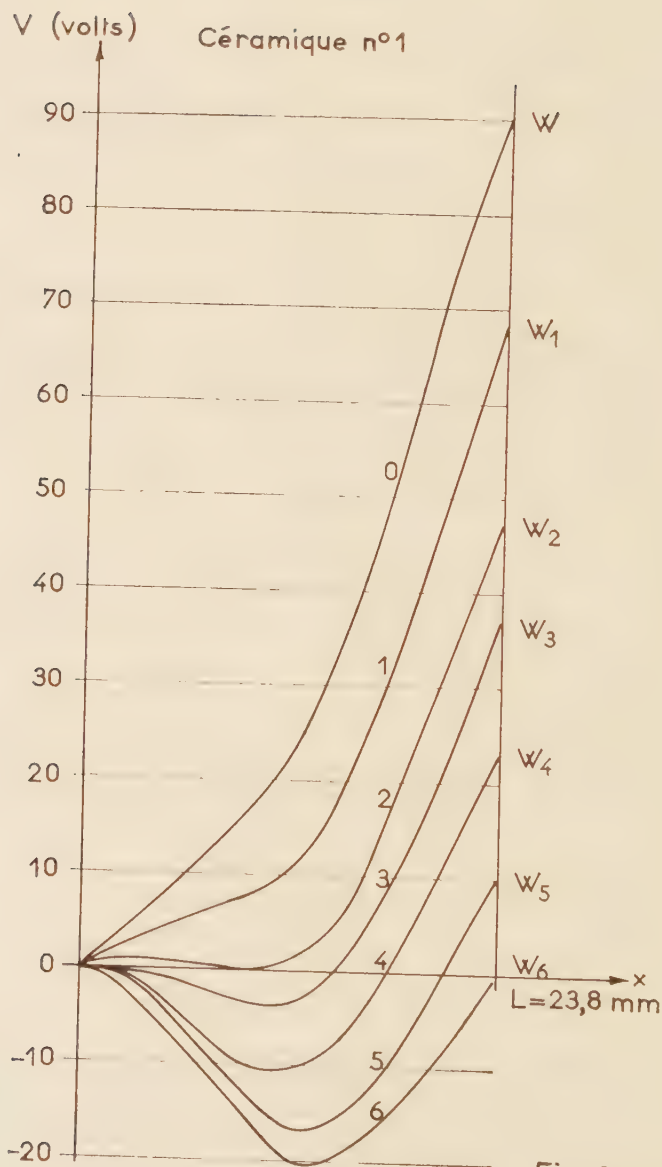


Fig. 29

Expérience 2 : « Rupture d quilibre »

Un certain nombre de faits remarquables y sont mis en évidence :

a) En un point donné de l'échantillon, la chute de potentiel par rapport à la répartition linéaire est pratiquement indépendante de W_1 . C'est au milieu de l'échantillon que le champ électrique est égal au champ moyen $\frac{W_1}{L}$.

b) Dans certains cas (W_1 assez faible) il existe un point où le champ électrique s'annule et change de sens et un autre point où le potentiel s'annule et change de signe.

Tous ces résultats s'interprètent en admettant que les charges mobiles positives n'ont pas le temps de se déplacer dans la durée de l'expérience 2 et gardent la répartition qu'elles avaient à l'équilibre sous la tension W . Pratiquement les charges positives sont accumulées près de l'électrode négative dans une région très étroite (de l'ordre de $\frac{3}{1.000}$ cm) et l'échantillon est chargé uniformément avec la densité N . L'équation de Poisson devient :

$$\frac{d^2V}{dx^2} \neq \frac{Nq}{\epsilon\epsilon_0} \quad \text{car } p \neq 0$$

La courbe $V(x)$ est alors approximativement la parabole passant par les extrémités de l'échantillon :

$$V \neq x \left[\frac{Nq}{2\epsilon\epsilon_0} (x - L) + \frac{W_1}{L} \right]$$

On démontre bien à partir de cette équation :

a) que $V - \frac{W_1 x}{L}$ est indépendant de W_1 et que pour $x = \frac{L}{2}$, on a $\frac{dV}{dx} = \frac{W_1}{L}$.

b) que $\frac{dV}{dx}$ et V s'annulent pour $0 < x < L$ si :

$$W_1 \leq \frac{NqL^2}{2\epsilon\epsilon_0}$$

Au milieu de l'échantillon, la chute de potentiel par rapport à la répartition linéaire vaut :

$$\left(\frac{W_1}{2} - V \right) = \frac{NqL^2}{8 \varepsilon \varepsilon_0}$$

d'où une mesure de N. Avec les données précédentes

$$N = 2,2 \cdot 10^{15} \left(\frac{W_1}{2} - V \right) \text{ en m}^{-3}$$

Les résultats sont groupés sur le tableau suivant pour la céramique 1 (figure 29) :

courbes	$\frac{W_1}{2} - V$ (volts)	N (m ⁻³)	
0	23,6	5,2 10 ¹⁶	N moyen 4,9 10 ¹⁶
1	23,6	5,2 10 ¹⁶	
2	22,8	5,0 10 ¹⁶	
3	22,0	4,8 10 ¹⁶	
4	22,0	4,8 10 ¹⁶	
5	21,8	4,8 10 ¹⁶	
6	19,2	4,2 10 ¹⁶	

On obtient pratiquement la même valeur que par l'expérience 1. Cependant N semble diminuer systématiquement des courbes 0 à 6; cela s'explique car l'expérience n'est pas assez rapide; dans les dernières courbes les charges positives commencent à diffuser et N apparent est trop petit.

3) *Expérience 3 : Retour à la masse*

L'échantillon étant ramené à la masse brutalement comme dans l'expérience 2, la répartition du potentiel présente un minimum très accentué (pouvant atteindre — 20 volts). On laisse alors l'échantillon à la masse plusieurs jours et on constate que la concavité de la courbe régresse petit à petit comme l'indiquent les figures 30 et 31 pour les céramiques 1 et 13.

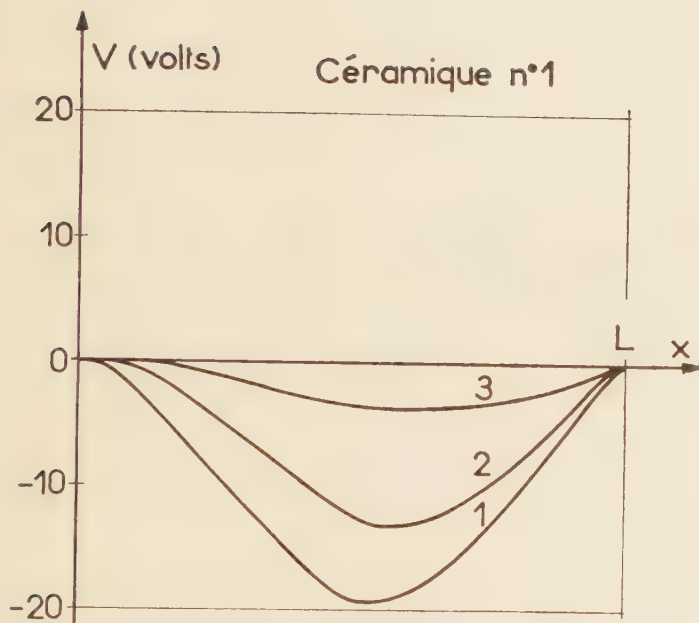


Fig. 30

Expérience 3 : « Retour à la masse »

Courbe 1 : immédiatement après la mise à la masse.

Courbe 2 : une heure plus tard.

Courbe 3 : un jour plus tard.

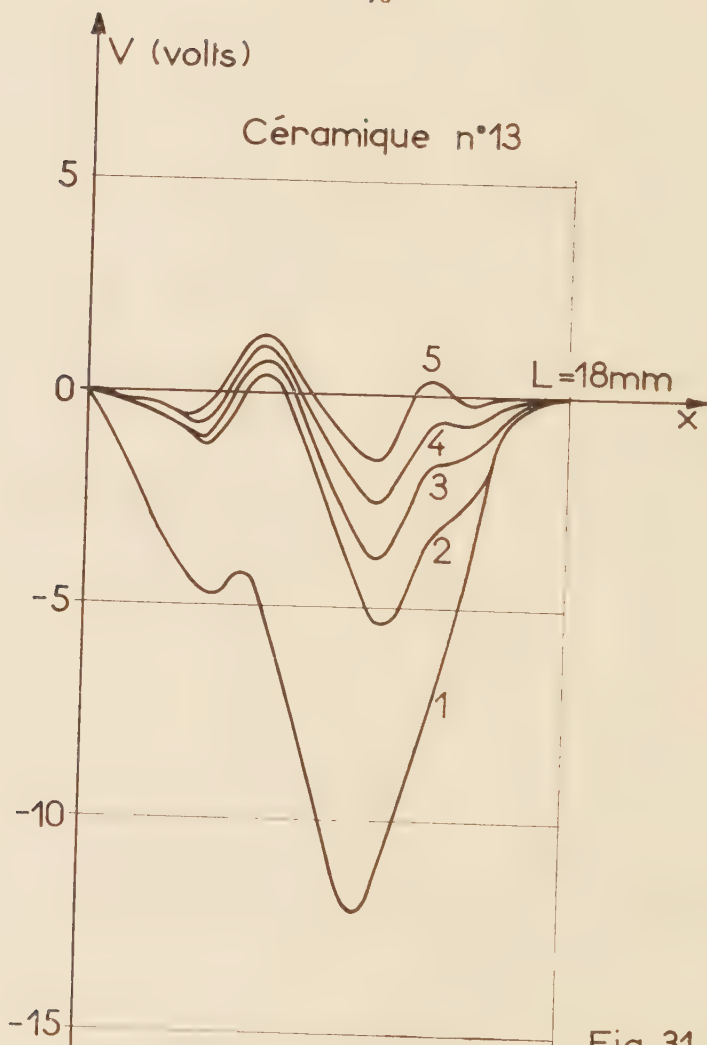


Fig. 31

Expérience 3

Les temps sont repérés au moment du passage par le minimum, l'instant de la mise à la masse étant pris comme origine.

$t_1 = 1 \text{ mn } 40 \text{ s}$; $t_2 = 10 \text{ mn}$; $t_3 = 13 \text{ mn } 30 \text{ s}$;
 $t_4 = 17 \text{ mn } 30 \text{ s}$; $t_5 = 24 \text{ mn } 10 \text{ s}$.

Dans tous les cas, on constate que le minimum conserve pratiquement la même abscisse. La vitesse de régression dépend de l'échantillon. Elle augmente lorsque l'on fait des expériences successives (ou cycles) rapprochées (quelques jours); elle a tendance à reprendre sa valeur initiale après une période de récupération suffisamment longue (un mois).

On peut déduire de la régression du minimum la valeur de la mobilité des charges en partant de l'équation aux dérivées partielles V

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = -\omega + \left(\frac{\partial \omega}{\partial \xi} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 \omega}{\partial \xi^2} - (1 + B)$$

Avec les conditions aux limites de l'expérience présente, l'état $\omega = 0$ doit être l'état d'équilibre atteint au bout d'un temps infini; ceci exige que la constante B soit telle que :

$$1 + B = 0$$

De plus, au voisinage du minimum (d'abscisse pratiquement invariante), le terme $\frac{\partial \omega}{\partial \xi}$ est négligeable, le terme $\frac{\partial^2 \omega}{\partial \xi^2}$ est très faible devant ω , l'équation se réduit donc à :

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = -\omega$$

Dans cette région, la régression s'effectuera donc approximativement suivant une loi exponentielle de constante de temps 1 en coordonnées réduites. Soit, en revenant aux variables V et t :

$$\log \frac{V_{min}}{V_0} = -\gamma t$$

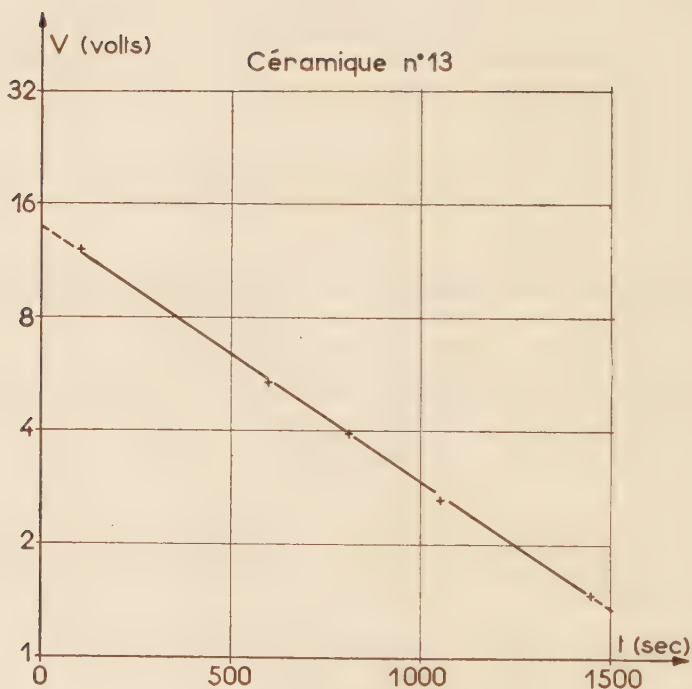


Fig. 32

Loi de régression du minimum

Cette loi se vérifie très bien pour tous les échantillons. Par exemple, la figure 32 a été tracée pour la céramique 13. La pente des droites donne γ ; on en déduit le temps de relaxation diélectrique t_r , la conductibilité maximum $\sigma_{\max}$, la mobilité μ et le coefficient de diffusion D :

$$t_r = \frac{1}{\gamma}$$

$$\sigma_{\max} = \varepsilon \varepsilon_0 \gamma$$

$$\mu = \frac{2q}{kT} \frac{\gamma}{\alpha^2}$$

$$D = \frac{2 \gamma}{\alpha^2}$$

Soit avec les données numériques précédentes pour σ et μ :

$$\sigma_{\max} = 2,46.10^{-8} \gamma \quad \text{en ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$\mu = 77,4. \frac{\gamma}{\alpha^2} \quad \text{en m}^2/\text{volt.sec}$$

Céramique	$\alpha \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$t_v \text{ (s)}$	$\sigma_{\max} \text{ (ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}\text{)}$	$\mu \text{ (m}^2/\text{volt.s)}$	$D \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$
Céramique 1						
1 ^{er} cycle	4,7 10^3	1,65 10^{-4}	6,0 10^3	4,4 10^{-12}	5,5 10^{-10}	1,4 10^{-11}
2 ^e cycle		3,30 10^{-4}	3,0 10^3	8,8 10^{-12}	1,1 10^{-9}	2,8 10^{-11}
3 ^e cycle		1,32 10^{-3}	7,5 10^2	3,5 10^{-11}	4,4 10^{-9}	1,1 10^{-10}
Céramique 13						
1 ^{er} cycle	8,0 10^3	1,54 10^{-5}	6,5 10^2	4,1 10^{-11}	1,9 10^{-9}	4,9 10^{-11}
Céramique 17						
1 ^{er} cycle	7,1 10^3	1,4 10^{-5}	7,1 10^4	3,4 10^{-13}	2,2 10^{-11}	5,7 10^{-13}
2 ^e cycle		2,1 10^{-5}	4,8 10^4	5,0 10^{-13}	3,3 10^{-11}	8,5 10^{-13}

On constate que la mobilité décroît quand le nombre de cycles d'expérience augmente.

4) Expérience 4 : Atteinte à l'équilibre

Pour la céramique 13, on a relevé quelques courbes de répartition de potentiel avant que l'équilibre sous 75 volts ne soit atteint. De cette évolution de courbes en fonction du temps on peut

essayer de déduire une valeur de la mobilité en utilisant l'équation V sous forme non réduite :

$$\frac{\partial V}{\mu \partial t} = -\frac{\alpha^2 kT}{2q} V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \frac{kT}{q} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - (1 + B) \left(\frac{kT}{q} \right)^2 \frac{\alpha^2}{2}$$

En effet, on peut calculer entre deux courbes voisines à deux instants t_1 et t_2 ($\Delta t = t_2 - t_1$) le quotient $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ en tout point x.

De même, on détermine V et $\frac{\Delta V}{\Delta x}$ en ces mêmes points (on prend

la valeur moyenne pendant Δt). Puis on trace la courbe $\left(\frac{\Delta V}{\Delta t} \right)$ en

fonction de $\frac{\alpha^2 kT}{2q} V - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta V}{\Delta x} \right)^2$

lorsque x varie. On obtient une droite car le terme $\frac{kT}{q} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$ est pratiquement constant. Cette méthode est peu précise (figure 33);

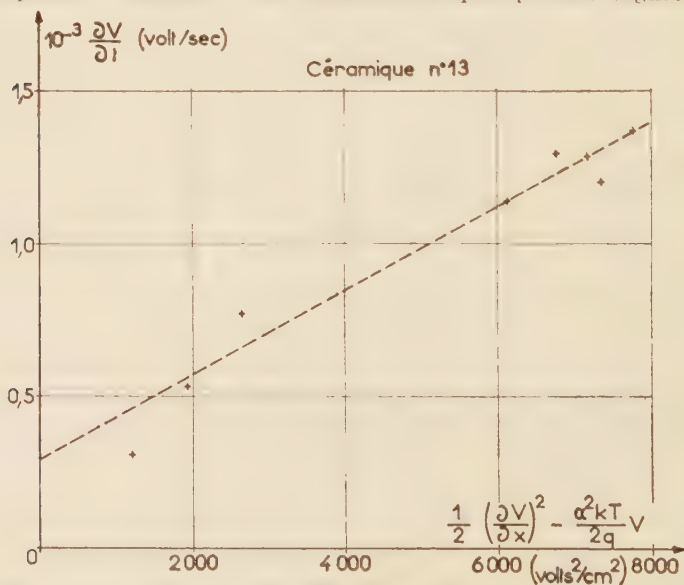


Fig.33

Détermination graphique de la mobilité
à partir de 2 courbes d'atteinte à l'équilibre

la valeur de la mobilité est donnée par la pente de la droite et on a montré que :

$$\mu = 5,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{volt.sec}$$

Cette valeur est inférieure à la valeur obtenue dans l'expérience 3. Ce n'est pas en contradiction avec le fait que les valeurs de mobilité ne sont pas très reproductibles d'une expérience à l'autre.

II. — CÉRAMIQUES A DEUX SORTES DE CHARGES MOBILES

L'échantillon le plus caractéristique de ce type que nous ayons rencontré est la céramique n° 14.

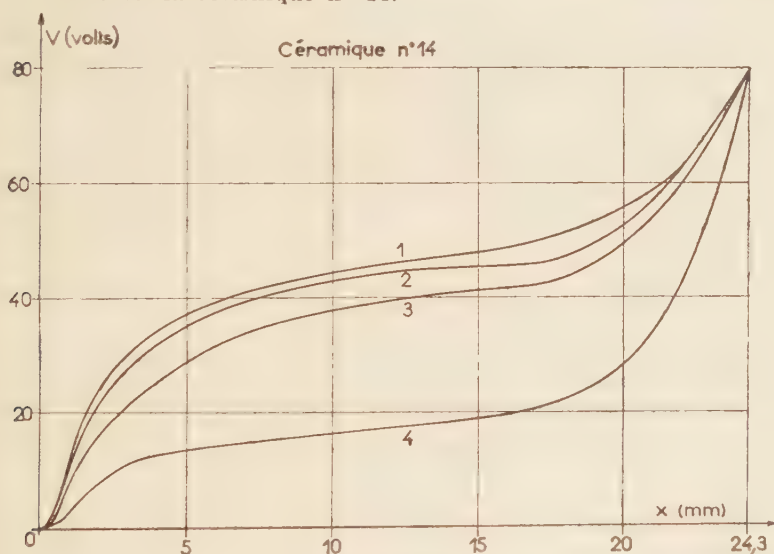


Fig. 34

Atteinte à l'équilibre

Courbe 1 : $t = 0$

Courbe 2 : $t = 11 \text{ mn}$

Courbe 3 : $t = 24 \text{ mn}$

Courbe 4 : l'équilibre est atteint (plus d'évolution sensible pour $t = 150 \text{ mn}$).

La figure 34 montre l'évolution de la répartition de potentiel le long de l'échantillon placé sous $W = 75 \text{ volts}$. La courbe 4 est la courbe d'équilibre car elle n'évolue plus.

Cette courbe d'équilibre présente les trois caractères suivants :

1) région centrale étendue et quasi linéaire : la pente de la tangente d'inflexion de la courbe tracée en coordonnées biréduites $(\frac{V}{W}, \frac{x}{L})$ est :

$$m = 0,15.$$

2) dissymétrie et point d'inflexion pour l'ordonnée

$$\frac{V_i}{W} = \frac{\omega_i}{\Omega} = 0,22$$

3) chutes de potentiel près des électrodes relativement lentes.

Cette courbe expérimentale ressemble aux courbes théoriques à deux porteurs (2^e chapitre § C II et III) sous $\Omega = 3.000$ par les deux premiers caractères, mais en diffère par le troisième.

La comparaison quantitative de la courbe expérimentale aux courbes théoriques a donné les résultats suivants pour B, βL , A (compte tenu des données sur l'échantillon et des conditions expérimentales $L = 2,38 \cdot 10^{-2}$ m $\epsilon = 2.800$ $T = 300^\circ K$)

$$B = 2,5$$

$$\beta L \neq 10^{-6} \text{ m}^{-1}$$

$$A \neq 10^{23} \text{ charges/m}^3.$$

Dans l'hypothèse (§ C II) d'un contact semi-bloquant et d'un contact bloquant avec les électrodes on calcule la densité des charges négatives N et la densité superficielle P_s :

$$N \neq 10^{20} \text{ charges/m}^3$$

$$P_s \neq 10^{203} \text{ —}$$

Les valeurs de N et P_s sont beaucoup trop grandes pour être possibles.

Dans l'hypothèse (§ C III) de deux contacts semi-bloquants on calcule les deux densités superficielles P_s et N_s : on obtient la même valeur pour P_s que dans le cas précédent et pour N_s la valeur :

$$N_s \neq 10^{231} \text{ charges/m}^3.$$

Ces deux valeurs de densité superficielle maximum sont d'un ordre de grandeur inadmissible.

C'est pourquoi on a pensé que les charges mobiles s'accumulent, en fait, sur une région assez large (de l'ordre de 2 mm)

au voisinage des électrodes. C'est dans cette région que se produirait la neutralisation progressive des charges mobiles par les électrons de l'électrode métallique ou bien par les ions argent de la laque d'argent.

On a d'ailleurs tracé les dérivées première $\frac{dV}{dx}$ et seconde $\frac{d^2V}{dx^2}$ de la courbe expérimentale $V(x)$ en fonction de x pour avoir une idée de la répartition réelle du champ électrique et des charges électriques; on voit sur ces courbes (figure 35) que les régions d'accumulation des charges sont situées à 1,4 mm (charges positives) et à 2,6 mm (charges négatives) des électrodes, ce qui semble confirmer l'idée d'une neutralisation non strictement limitée au « contact » céramique-électrode.

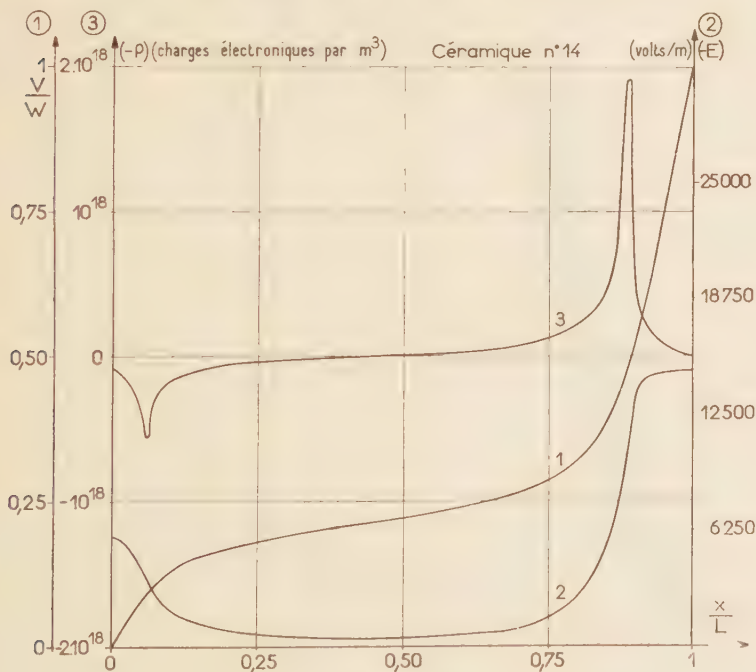
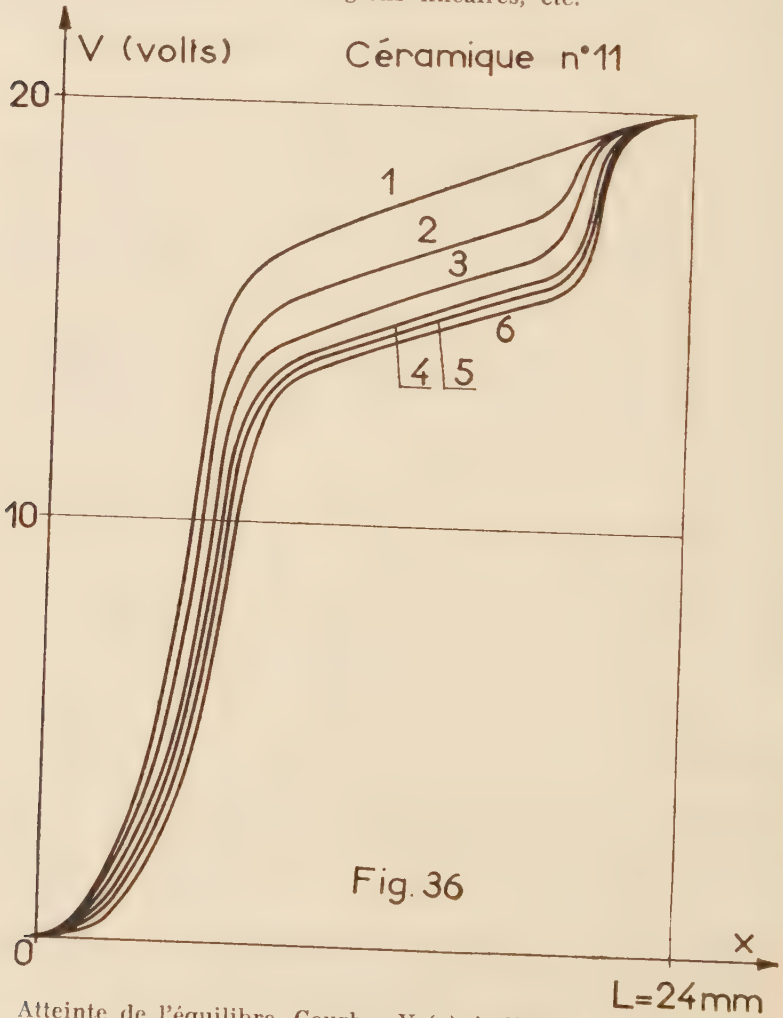


Fig. 35

Détermination du champ électrique et de la charge dans un échantillon à l'équilibre

III. — CÉRAMIQUES HÉTÉROGÈNES

Les courbes obtenues peuvent être très diverses : présenter plusieurs courbures, des régions linéaires, etc.



Atteinte de l'équilibre. Courbes $V(x)$ à différents instants :

$t_1 = 12$ mn (après mise sous tension)
 $t_2 = 24$ mn, $t_3 = 33$ mn, $t_4 = 45$ mn, $t_5 = 50$ mn

La courbe 6 représente l'état d'équilibre

Un exemple caractéristique est celui de la céramique 11.

La figure 36 montre l'évolution des courbes de répartition de potentiel et la courbe d'équilibre.

La construction des dérivées $\frac{dV}{dx}$ et $\frac{d^2V}{dx^2}$ de ces courbes (figure 37) a mis en évidence l'existence de deux régions de double

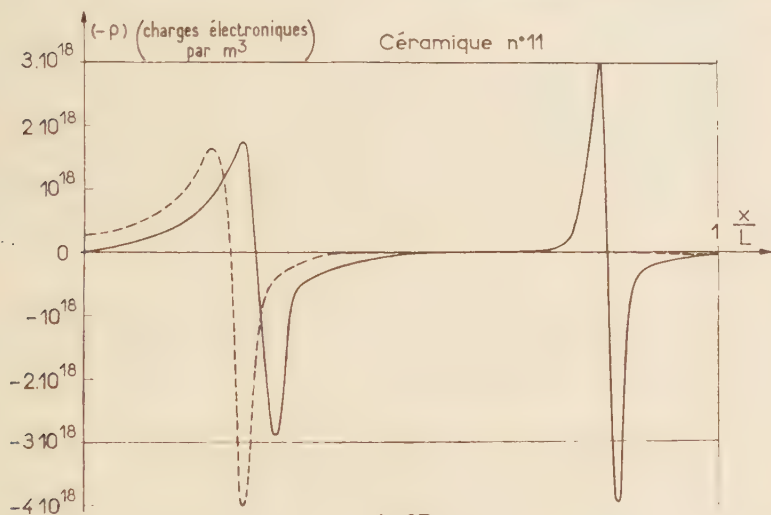


Fig. 37

Répartition des charges dans la céramique n° 11

En tirets : hors d'équilibre (cf. courbe 1, figure 36)

En trait plein : à l'équilibre (cf. courbe 6, figure 36)

couche positive et négative qui se déforment et se déplacent dans le temps : ceci est sans doute lié à l'existence de cassures ou de failles non visibles, mais qui ne permettent pas aux charges de se déplacer librement le long de l'échantillon.

B) DISCUSSION DES RESULTATS

Les résultats les plus importants à discuter sont ceux sur les céramiques à un porteur pour lesquelles nous avons déterminé séparément la densité N et la mobilité μ des charges mobiles.

I. — DISCUSSION DE LA VALEUR DES DENSITÉS N DES CHARGES MOBILES

Les charges mobiles sont positives; nos expériences ne nous permettent pas de déterminer leur nature. Mais il est très vraisemblable que ce sont des lacunes d'oxygène dans le réseau (type pérovskite) du titanate de baryum. En effet des mesures de la conductibilité électrique de ce matériau à haute température ont conduit à interpréter l'évolution du courant en fonction du temps (à différence de potentiel appliquée constante) en admettant que la conduction du courant était due à des lacunes d'oxygène : apparition d'une coloration noire à la cathode, influence du recuit, variation exponentielle de la conductivité avec la température (P). Les charges fixes sont négatives : il est possible que ce soient des lacunes de titane; celles-ci ne peuvent pas se déplacer car elles sont très étroitement enfermées dans des octaèdres d'ions oxygène.

Connaissant la densité N des lacunes d'oxygène il est possible de calculer leur énergie de formation W_F , si on admet qu'elles sont en équilibre thermique à la température ordinaire. On a en effet d'après la loi de Boltzmann,

$$N = N_0 e^{-\frac{W_F}{kT}}$$

où N_0 représente le nombre de sites possibles par m^3 pour les lacunes d'oxygène : ce nombre est égal au nombre d'atomes d'oxygène par m^3 dans le réseau cristallin parfait.

La littérature (M. 57) donne la valeur de l'arête de la maille du titanate de baryum :

$$a = 4.10^{-10} \text{ m.}$$

Cette maille contient 3 atomes d'oxygène; d'où,

$$N_0 = \frac{3}{a^3} = 4,7.10^{28} \text{ m}^{-3}$$

On remarque que si $N = 10^{17} \text{ m}^{-3}$, il y a une lacune pour 10^{11} mailles; les lacunes sont donc distantes d'environ 5.000 distances réticulaires, ce qui exclue toute interaction entre les lacunes, telles que formations de bilacunes, etc.

De ces valeurs on déduit :

$$\frac{W_F}{kT} = \log \frac{4,7 \cdot 10^{28}}{N}$$

Le calcul a été fait pour les 3 échantillons (1, 13, 17) comme l'indique le tableau page suivante. La valeur moyenne de W_F est de 27 kT soit d'environ 0,7 eV à la température ordinaire.

II. — DISCUSSION DE LA VALEUR DE LA MOBILITÉ DES LACUNES

La connaissance de la mobilité des lacunes d'oxygène permet d'évaluer leur énergie de déplacement W_D .

En effet, on admet que la mobilité est liée au coefficient de diffusion par la relation d'Einstein :

$$D = \frac{kT}{q} \mu$$

D'autre part, le coefficient de diffusion est lié à la probabilité de transition P de la lacune d'un site dans l'autre par la relation (S. 55) (H. 61) :

$$D = g a^2 P$$

où a est l'arête de la maille cristalline et g un paramètre sans dimension qui dépend de l'environnement des sites des lacunes dans la structure cristalline. Pour les lacunes d'oxygène dans le titanate de baryum on calcule :

$$g = \frac{1}{8}$$

De plus, la probabilité de transition P dépend de l'énergie de déplacement W_D de la lacune par la relation (S. 55) :

$$P = g' \frac{kT}{h} \exp - \frac{W_D}{kT}$$

où $\frac{kT}{h}$ représente la fréquence fondamentale de vibration à la température T et où g' ne dépend que de la structure cristalline : g' est égal au nombre de sites de lacunes les plus proches d'un site donné. Dans notre cas,

$$g' = 8.$$

Des trois relations ci-dessus on déduit :

$$\frac{W_D}{kT} = \log \frac{qa^2}{\mu h}$$

soit en remplaçant q, a, h par leurs valeurs :

$$\frac{W_D}{kT} = \log \frac{3,9 \cdot 10^{-5}}{\mu}$$

Le calcul a été fait pour les 3 échantillons 1, 13, 17 et pour les différentes valeurs de μ trouvées dans les différents cycles d'expériences.

Echantillon	N (m ⁻³)	$\frac{V_F}{kT}$	W_F (eV)	μ (m ² /v.s)	$\frac{W_D}{kT}$	W_D (eV)	$W_D + W_F$ (eV)
Céramique 1	4,4 . 10 ¹⁶	27,6	0,71	5,5 . 10 ⁻¹⁰	11,15	0,29	1,0
				1,1 . 10 ⁻⁹	10,45	0,27	0,98
				4,4 . 10 ⁻⁹	9,10	0,23	0,94
Céramique 13	1,4 . 10 ¹⁷	26,5	0,69	1,9 . 10 ⁻⁹	9,9	0,26	0,95
Céramique 17	1,0 . 10 ¹⁷	26,9	0,69	2,2 . 10 ⁻¹¹	14,4	0,37	1,06
				3,3 . 10 ⁻¹¹	14,0	0,36	1,05

La valeur moyenne des énergies de déplacement est 0,3 eV.

La théorie précédente, relative à un monocristal ne peut pas expliquer la diminution de μ , donc de W quand on répète des cycles d'expérience rapidement. En fait, dans une céramique polycristalline les passages répétés des ions d'un cristallite à l'autre favorisent les déplacements en déformant les surfaces de contact et diminuent en moyenne l'énergie de déplacement.

III. — CONDUCTIVITÉ ET ÉNERGIE D'ACTIVATION

Les valeurs de la conductivité $\sigma_{\max}$ calculées à la température ordinaire (environ $10^{12} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$) sont du même ordre de grandeur que celles que l'on déduit par extrapolation de mesures de conductivité faites à températures élevées. Ces mêmes mesures montrent également que σ dépend exponentiellement de la température suivant la formule

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \frac{W}{kT}$$

où W est une énergie d'activation qui a été évaluée à environ 1 eV pour les céramiques de titanate de baryum (P).

Or, nos résultats précédents nous permettent de calculer cette énergie d'activation : en effet la conductivité est proportionnelle au produit $N\mu$ donc au facteur

$$\exp - \frac{W_D + W_F}{kT}$$

le calcul de

$$W = W_D + W_F$$

pour les différents échantillons montre que cette énergie d'activation est effectivement de l'ordre de 1 eV : l'accord est très bon avec les mesures citées en référence (P).

CONCLUSION

Dans notre travail, d'une part nous avons montré que la méthode du fil vibrant permet de déterminer des répartitions de potentiel dans un milieu homogène isolant de symétrie plane ou le long d'un échantillon de haute constante diélectrique. D'autre part, nous avons calculé les répartitions de potentiel dans des modèles relativement simples à une ou deux sortes de charges mobiles, entre électrodes bloquantes ou semi-bloquantes.

L'application de cette méthode et de ces calculs à l'étude des céramiques de titanate de baryum permet de suivre les déplacements lents des lacunes d'oxygène à la température ordinaire et d'atteindre séparément leur concentration et leur mobilité. Ceci est d'autant plus intéressant que des mesures de conductivité et d'effet Hall ioniques (R. 60 et 61) seraient très difficiles sur des céramiques aussi isolantes. Nous avons pu en déduire indépendamment les énergies de formation et de déplacement des lacunes. L'énergie d'activation qui en résulte est en bon accord avec la valeur déterminée par d'autres auteurs par une méthode différente.

La théorie et la méthode expérimentale que nous avons développées peuvent d'ailleurs s'appliquer dans de nombreux autres cas.

Remarquons, en effet, que le système d'équations que nous avons été amenés à résoudre se rencontre dans tous les problèmes où l'on doit tenir compte de l'influence des charges d'espace sur la conductivité électrique. Citons, par exemple, l'étude des électrolytes, tant solides que liquides, celle des contacts entre métaux et semi-conducteurs...

L'extension de la méthode expérimentale à d'autres cas est évidente; nous avons commencé l'observation des répartitions de

potentiel dans les monocristaux de rutile et obtenu des résultats qui appellent un approfondissement de l'étude.

Parallèlement, nous avons entrepris l'étude de l'influence des irradiations sur les céramiques. La possibilité que nous avons de déterminer les densités et les mobilités des défauts créés est susceptible d'apporter des renseignements nouveaux dans ce domaine.

Ces exemples ne sont pas limitatifs; la méthode décrite s'appliquera certainement avec succès dans de nombreux autres problèmes.

ANNEXE 1

Condensateur équivalent au fil

Considérons 2 électrodes aux potentiels V_1 et V_2 et un troisième conducteur 3 au potentiel V_3 . Ces trois conducteurs sont entourés par une cage de Faraday à la masse.

La charge prise par le conducteur 3 est :

$$Q_3 = C_{13}V_1 + C_{23}V_2 + C_{33}V_3$$

C_{13} , C_{23} coefficients d'influence des électrodes sur le conducteur 3
 C_{33} capacité propre du 3^e conducteur en présence des autres conducteurs.

1^{re} état : supposons le conducteur 3 à la masse,

sa charge est Q_3' , son potentiel $V_3' = 0$.

$$Q_3' = C_{13}V_1 + C_{23}V_2$$

2^e état : supposons le conducteur 3 isolé,

sa charge est $Q_3'' = 0$, son potentiel est V_3'' tel que :

$$V_3'' = - \frac{C_{13}V_1 + C_{23}V_2}{C_{33}}.$$

Comparons ces 2 dernières relations :

$$Q_3' = - C_{33}V_3''.$$

La charge prise par le conducteur 3 relié à la masse est proportionnelle au potentiel qu'il prend lorsqu'il est isolé.

Supposons que le conducteur 3 ait des dimensions très petites et se réduise à un point F. Le potentiel V_3'' du conducteur isolé se réduit au potentiel du point F en l'absence du conducteur 3.

Donc $Q_3' \neq -C_{33}V_F$, si le conducteur 3 est très petit.

On en déduit donc que la charge Q_0 d'un fil de très petites dimensions relié à la masse est la même que celle que prendrait une armature négative de condensateur de capacité $C_0 = C_{33}$ chargé sous la différence de potentiel V_1 . On écrit donc :

$$Q_0 = -C_0V_F.$$

ANNEXE 2

Méthode de Relaxation

Pour étudier la répartition de potentiel au voisinage d'un échantillon placé sous tension, nous avons résolu l'équation de Laplace dans les deux cas suivants :

1) Dans une enceinte carrée (figure 38 *a*), nous supposons que le potentiel est nul sur le parcours ACDD'C'A', qu'il est égal à 1 entre B et B', qu'il varie linéairement de 0 à 1 entre A et B d'une part et entre A' et B' d'autre part. Ce modèle est censé représenter le comportement du potentiel au voisinage d'un échantillon sans charges libres placé entre A et B. L'introduction du symétrique A'B' n'a pour but que de simplifier l'application de la méthode dite « de relaxation » (D. 53). Le calcul n'a été poussé qu'au voisinage du segment A B (partie encadrée en pointillé et agrandie sur la figure 39 *a*). Dans ce modèle, on suppose que les électrodes et l'échantillon sont infiniment plats et situés dans le prolongement l'un de l'autre.

2) Un autre modèle (figure 38 *b*) a été soumis au calcul; il ne diffère du précédent que par l'épaississement des segments AC, A'C', BB' qui correspondent aux électrodes. On traite ainsi le cas où les électrodes sont plus épaisses que l'échantillon et où celui-ci est en retrait. Cette région est agrandie sur la figure 39 *b*.

L'observation des figures 39 *a* et *b* montre que dans le modèle *a* les équipotentiellles partent perpendiculairement à l'échantillon en tous les points éloignés des électrodes. Dans le modèle *b*, l'épaisseur des électrodes a pour effet de faire partir les équipotentiellles normalement à l'échantillon en tous ses points.

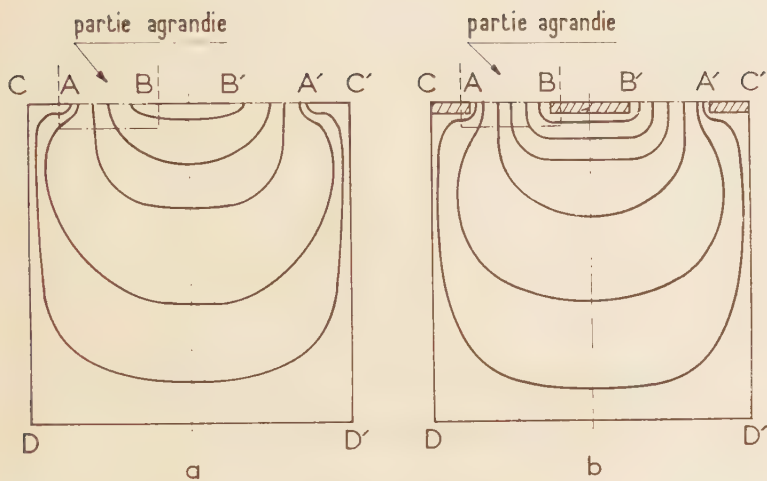


Fig. 38

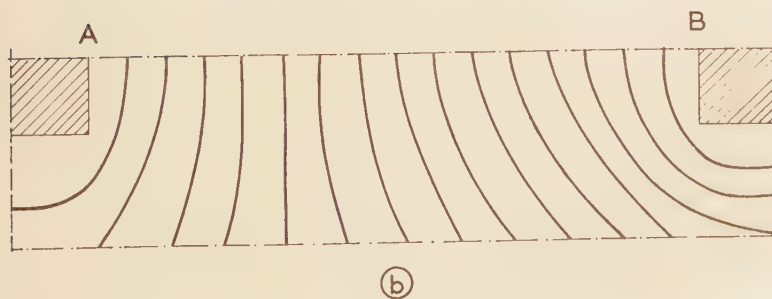
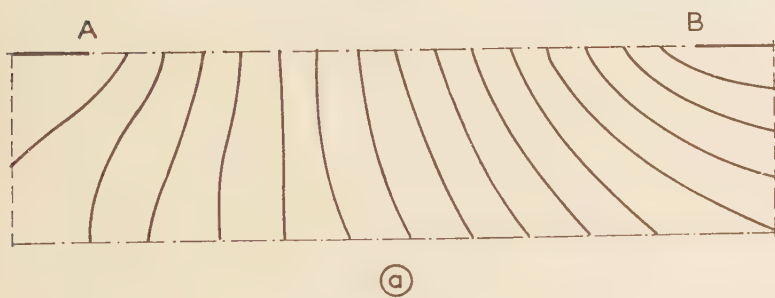


Fig. 39

ANNEXE 3

Solution permanente du problème à charges positives mobiles

Les équations du problème général sont données par le système d'équations I et II (voir 2^e chapitre, § B 2).

a) La solution permanente s'obtient en exprimant que les dérivées par rapport au temps des fonctions ω , η , p et j s'annulent :

$$\begin{aligned} \text{soit} \quad \frac{\partial p}{\partial \tau} &= 0 & \text{d'où} \quad \frac{\partial j}{\partial \xi} &= 0 \\ \frac{\partial i}{\partial \tau} &= 0 & \text{d'où} \quad j &= \text{Cte} = j_1 = j_2 = 0 \end{aligned}$$

Il n'y a donc pas de courant permanent.

b) Le système d'équations I se simplifie alors et devient :

$$2 \frac{d\eta}{d\xi} = \frac{p}{N} - 1 \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} p\eta - \frac{dp}{d\xi} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} \eta &= - \frac{d\omega}{d\xi} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Éliminons ξ entre ces trois équations et exprimons p et η en fonction de ω :

— de l'équation (2), on déduit p :

$$p\eta - \frac{dp}{d\omega} \frac{d\omega}{d\xi} = 0 \quad (2)$$

en simplifiant par $\eta = - \frac{d\omega}{d\xi}$ et en intégrant

$$p = N \exp (\omega_1 - \omega)$$

où ω_1 est une constante d'intégration

— de l'équation (1), on déduit η :

remplaçons p et $\frac{d\omega}{d\xi}$ par leurs valeurs dans (1); il vient :

$$- 2\eta \frac{d\eta}{d\omega} = e^{\omega_1 - \omega} - 1$$

soit en intégrant :

$$\eta = \pm [\omega + e^{\omega_1 - \omega} + B]^{\frac{1}{2}}$$

seule la solution négative convient au problème physique à cause de (3).

— de l'équation (3), on déduit l'expression de ξ en fonction de ω :

$$d\xi = \frac{d\omega}{[\omega + e^{\omega_1 - \omega} + B]^{\frac{1}{2}}}$$

c) Tenons compte des conditions aux limites II :

— de la condition :

$$\eta_1 = \eta_2 \quad \text{avec } \eta_1, \text{ pour } \omega = 0, \eta_2 \text{ pour } \omega = \Omega$$

on déduit la valeur de ω_1 :

$$\exp \omega_1 = \frac{\Omega}{1 - e^{-\Omega}}$$

— de la condition $\omega = 0$ pour $\xi = 0$

$$\omega = \Omega \quad \text{pour } \xi = \alpha L$$

on déduit les expressions de ξ et de αL :

$$\xi = \int_0^{\omega} \frac{du}{[u + e \omega_1 - \omega + B]^{\frac{1}{2}}}$$

$$\alpha L = \int_0^{\Omega} \frac{du}{[u + e \omega_1 - u + B]^{\frac{1}{2}}}$$

Cette dernière relation détermine B.

ANNEXE 4

Solution générale du problème à charges mobiles positives

Les équations du problème sont données par le système I (voir 2^e chapitre, § B 2).

On tient compte de la propriété démontrée dans l'annexe 3, à savoir que :

pour $\tau \rightarrow \infty$ $j = 0$ quel que soit ξ .

a) On cherche l'équation aux dérivées partielles de ω (ξ , τ) à laquelle doit satisfaire la solution générale du problème posé.

A cet effet, on élimine successivement j , η et p entre les quatre équations du système I :

$$2 \frac{\partial \gamma}{\partial \xi} = \frac{p}{N} - 1 \quad (1)$$

$$\frac{j}{\alpha \mu k T} = p \eta - \frac{\partial p}{\partial \xi} \quad (2)$$

$$\frac{2}{\alpha \mu k T} \frac{\partial j}{\partial \xi} = - \frac{\partial p}{\partial \tau} \quad (3)$$

$$\eta = - \frac{\partial \omega}{\partial \xi} \quad (4)$$

On élimine j entre (2) et (3) :

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} = - \frac{2\partial}{\partial \xi} \left(p\eta - \frac{\partial p}{\partial \xi} \right)$$

On élimine η dans cette équation et dans l'équation (1) en tenant compte de (4) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial p}{\partial \tau} = - \frac{2\partial}{\partial \xi} \left(p \frac{\partial \omega}{\partial \xi} + \frac{\partial p}{\partial \xi} \right) \\ 2 \frac{\partial^2 \omega}{\partial \xi^2} = - \frac{p}{N} + 1 \end{array} \right.$$

On élimine p entre ces deux équations; on intègre une fois par rapport à ξ , il vient alors :

$$- \frac{\partial^2 \omega}{\partial \xi \partial \tau} = \frac{\partial \omega}{\partial \xi} \left(1 - 2 \frac{\partial^2 \omega}{\partial \xi^2} \right) - 2 \frac{\partial^3 \omega}{\partial \xi^3} + \text{Cte}$$

la constante est nulle car $j \rightarrow 0$ pour $\tau \rightarrow \infty$.

On intègre encore une fois cette équation par rapport à ξ :

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = - \omega + \left(\frac{\partial \omega}{\partial \xi} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 \omega}{\partial \xi^2} + M$$

où M est une constante d'intégration.

b) Pour déterminer cette constante, on exprime que la solution permanente trouvée dans l'annexe 3 :

$$\xi = \int_0^{\omega} \frac{du}{[u + e^{\omega_1 - \omega} + B]^{\frac{1}{2}}}$$

est solution de l'équation différentielle obtenue pour $\tau \rightarrow \infty$

$$\text{On a} \quad \left(\frac{d\omega}{d\xi} \right)^2 = \omega + e^{\omega_1 - \omega} + B$$

$$\text{d'où} \quad 2 \frac{d^2 \omega}{d\xi^2} = 1 - e^{\omega_1 - \omega}$$

En portant dans l'équation aux dérivées partielles il vient :

$$0 = -\omega + [\omega + e^{\omega_1 - \omega} + B] + [1 - e^{\omega_1 - \omega}] + M$$

c'est-à-dire

$$M = -(B + 1)$$

ANNEXE 5

Fonction $\omega(\xi)$ dans le problème à charges positives mobiles

Il s'agit d'inverser l'intégrale :

$$\xi = \int_0^{\omega} \frac{du}{[u + e^{-\omega_1} u + B]^{\frac{1}{2}}}$$

où ω_1 et B sont déterminés par les conditions IV (2^e chapitre, § B 3).

a) *Allure de la fonction $\omega(\xi)$:*

Le problème n'est défini que pour

$$B > -(1 + \omega_1)$$

La fonction $\frac{d\xi}{d\omega}$ toujours positive présente un maximum pour

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega = \omega_1 \\ \frac{d\xi}{d\omega} = \frac{1}{[\omega_1 + 1 + B]^{\frac{1}{2}}} \end{array} \right.$$

Pour $\omega = 0$ et $\omega = \Omega$ cette fonction prend la même valeur :

$$\left(\frac{d\xi}{d\omega} \right)_0 = \left(\frac{d\xi}{d\omega} \right)_\Omega = \frac{1}{[e^{-\omega_1} + B]^{\frac{1}{2}}}$$

Il en résulte que la fonction $\omega(\xi)$ est constamment croissante, a un point d'inflexion pour $\omega = \omega_i$, une concavité négative pour $0 < \omega < \omega_i$ positive pour $\omega_i < \omega < \Omega$ et la même pente pour $\omega = 0, \xi = 0$ et pour $\omega = \Omega, \xi = \alpha L$.

b) *Expression approchée de $\omega(\xi)$:*

Si Ω est très supérieur à 1, ω_i est beaucoup plus petit que Ω . Or, dans toute la région où $\omega > \omega_i$, la fonction

$$\frac{d\xi}{d\omega} = \frac{1}{[\omega + e^{\omega_i - \omega} + B]^{\frac{1}{2}}}$$

tend vers la fonction approchée $\frac{dy}{d\omega}$ définie par :

$$\frac{dy}{d\omega} = \frac{1}{[\omega + B]^{\frac{1}{2}}}$$

Si B est très supérieur à $\exp \omega_i$, les deux fonctions $\frac{d\xi}{d\omega}$ et

$\frac{dy}{d\omega}$ se confondent très rapidement.

Il en résulte que la différence des aires des courbes représentant ξ et y est d'autant plus petite que Ω et B sont plus grands. Dans ces conditions, on obtient une bonne approximation avec les expressions suivantes :

$$\xi \approx \int_0^{\omega} \frac{du}{[u + B]^{\frac{1}{2}}} \rightarrow \frac{\xi}{2} \approx (\omega + B)^{\frac{1}{2}} - B^{\frac{1}{2}}$$

$$\alpha L \approx \int_0^{\Omega} \frac{du}{[u + B]^{\frac{1}{2}}} \rightarrow B \approx \left(\frac{\Omega}{\alpha L} - \frac{\alpha L}{4} \right)^2$$

En éliminant B entre ces deux relations, on trouve

$$\omega \neq \xi \left(\frac{\xi}{4} + \frac{\Omega}{\alpha L} - \frac{\alpha L}{4} \right)$$

parabole de courbure $\frac{1}{2}$ passant par $\omega = 0$, $\xi = 0$ et $\omega = \Omega$,
 $\xi = \alpha L$.

c) *Calcul numérique de $\omega(\xi)$.*

L'intégrale proposée ne peut pas se ramener à une quadrature classique. Aussi, a-t-on été amené à évaluer numériquement cette intégrale pour toute une série de valeurs de Ω et B choisies arbitrairement au départ.

On a d'abord calculé rapidement par une méthode graphique la fonction $\omega(\xi)$ et la valeur αL , pour quelques couples B, Ω . Puis, on a confié ce calcul au Laboratoire de calcul numérique de l'Institut Blaise-Pascal. Les valeurs Ω et B choisies sont les suivantes :

$$\Omega = 1 - 2 - 5 - 10 - 30 - 100 - 300 - 1.000 - 3.000 - 10.000 -$$

$$B = - 0,999 (1 + \omega_1)$$

$$B = - 0,990 (1 + \omega_1)$$

$$B = - \frac{p}{20} (1 + \omega_1) \text{ avec } 19 < p \leq 0$$

$$B = 1 - 2 - 5 - 10 - 25 - 50 - 75 - 100 - 300 - 1.000 - \\ 3.000 - 10^4 - 10^5$$

Pour chaque couple B, Ω , on obtient les valeurs ξ correspondant aux valeurs suivantes de ω :

— dans la région $0 < \omega < 2 \omega_1$:

$$\omega = \frac{n}{5} \omega_1 \text{ avec } 1 < n < 10$$

- dans la région $2 \omega_1 < \omega < \Omega$

$$\omega = 2 \omega_1 + \frac{m}{10} (\Omega - 2 \omega_1) \text{ avec } 1 < m < 10$$

Le dépouillement des résultats nous a permis :

1° de trouver la valeur de αL

2° de calculer les rapports $\frac{\omega}{\Omega}$ et $\frac{\xi}{\alpha L}$ et de tracer les réseaux de courbes $\frac{\omega}{\Omega}$ en fonction de $\frac{\xi}{\alpha L}$ pour chaque valeur de Ω (figures 10 à 19).

ANNEXE 6

Intégrale y ; Construction de $\omega(\xi)$; Calcul de βL

On est amené à distinguer les calculs relatifs aux trois domaines de valeurs de B :

$$\begin{aligned} & -2 < B \leq 2 \\ & 2 \leq B < 10^4 \\ & B > 10^4 \end{aligned}$$

1) Cas où $|B| < 2$

Soit l'intégrale

$$y = \int_v^{\infty} \frac{du}{(2 \cosh u + B)^{\frac{1}{2}}}$$

on pose $B = 2 \cos 2\theta$, $k = \sin \theta$ et on effectue le changement de variable :

$$\operatorname{tg} \psi = e^{-\frac{u}{2}}$$

L'intégrale y se ramène alors à l'intégrale elliptique de 1^{re} espèce :

$$y = \int_0^{\varphi} \frac{d\psi}{(1 - k^2 \sin^2 \psi)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{avec } \varphi = 2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} e^{-\frac{v}{2}}$$

l'intégrale complète est bien connue et vaut :

$$K = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\psi}{(1 - k^2 \sin^2 \psi)^{\frac{1}{2}}}$$

c'est une fonction de k .

On peut inverser y pour trouver φ en introduisant les fonctions elliptiques de Jacobi :

$$\begin{aligned} \varphi &= \operatorname{am} (y, k) \\ \cos \varphi &= \operatorname{cn} (y, k) \end{aligned}$$

On réintroduit la fonction initiale v et on obtient ainsi :

$$v = \log \frac{1 + \operatorname{cn} y, k}{1 - \operatorname{cn} y, k}$$

La fonction $\operatorname{cn} (y, k)$ est tabulée (S. 47) pour des valeurs de θ variant de degré en degré; on peut donc construire le réseau de courbes représentatives $v (y, B)$.

On constate que v est une fonction décroissante périodique (période $2K$), avec un centre de symétrie pour $y = K$, $v = 0$, 2 asymptotes $y = 0$ et $y = 2K$.

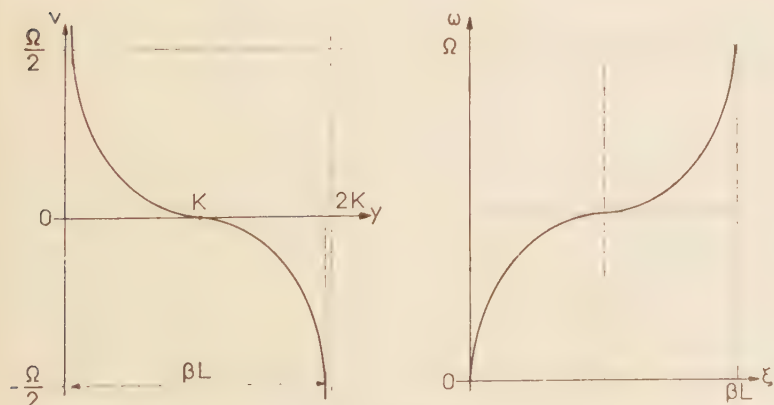


Fig 40

La figure 40 montre l'allure de v et explicite le procédé (changement d'origine et symétrie) qui permet de passer de $v(y)$ à $\omega(\xi)$ sachant que

$$\xi = y \left(-\frac{\Omega}{2} \right) - y \left(\omega - \frac{\Omega}{2} \right)$$

On constate que pour les valeurs de Ω très supérieures à 1, la valeur de βL est pratiquement égale à la distance entre les 2 asymptotes, soit :

$$\beta L \approx 2 K$$

2) Cas où $2 \leq B < 10^4$.

On évalue l'intégrale complémentaire :

$$y = \int_0^v \frac{du}{(2 \cosh u - B)^{\frac{1}{2}}}$$

On pose $B = 2(1 + 2 \operatorname{tg}^2 \theta)$, $k = \sin \theta$, $k' = \cos \theta$ et on effectue le changement de variable :

$$t = \operatorname{th} \frac{u}{2}$$

L'intégrale y se ramène à l'intégrale elliptique :

$$y = \cos \theta \int_0^{\operatorname{th} \frac{v}{2}} \frac{dt}{[(1 - t^2)(1 - k^2 t^2)]^{\frac{1}{2}}}$$

dont l'intégrale complète est :

$$K = \int_0^1 \frac{dt}{[(1 - t^2)(1 - k^2 t^2)]^{\frac{1}{2}}}$$

On inverse y en introduisant la fonction elliptique

$$\operatorname{sn} \frac{y}{\cos \theta} = \operatorname{th} \frac{v}{2}$$

On en déduit :

$$v = \log \frac{1 + \operatorname{sn} \frac{y}{\cos \theta}}{1 - \operatorname{sn} \frac{y}{\cos \theta}}$$

La fonction sn est tabulée pour de nombreuses valeurs de θ .

On construit le réseau de courbes $v(y, B)$ et on constate que v est une fonction croissante, périodique (période $2 K \cos \theta$) avec un centre de symétrie à l'origine et 2 asymptotes $v = \pm K \cos \theta$.

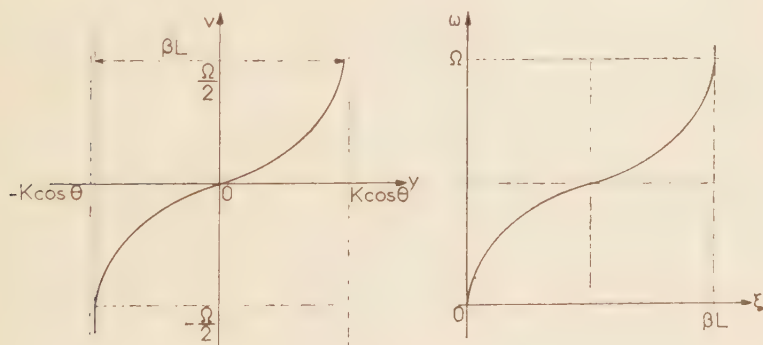


Fig.41

La figure 41 montre l'allure de v et explicite le procédé (changement d'origine) qui permet de passer de $v(y)$ à $\omega(\xi)$ sachant que

$$\xi = y \left(-\frac{\Omega}{2} + \omega \right) - y \left(-\frac{\Omega}{2} \right)$$

Pour des valeurs de Ω très supérieures à 1, la valeur de βL est pratiquement égale à la distance entre les 2 asymptotes, soit

$$\beta L \approx 2 K \cos \theta$$

3) Cas où $B > 10^4$.

On ne peut plus utiliser de tables de fonctions elliptiques car elles ne sont pas assez détaillées ($89^\circ < \theta < 90^\circ$ quand $B > 10^4$).

On utilise alors une expression approchée de y

$$y = \int_v^\infty \frac{du}{(2 \cosh u + B)^{\frac{1}{2}}} \approx \int_v^\infty \frac{du}{(\exp u + B)^{\frac{1}{2}}}$$

si v est positif et si B est supérieur à $\exp -v$.

On est ramené à une intégrale simple :

$$y = \frac{1}{B^{\frac{1}{2}}} \log \frac{(e^v + B)^{\frac{1}{2}} + B^{\frac{1}{2}}}{(e^v + B)^{\frac{1}{2}} - B^{\frac{1}{2}}}$$

— Si $0 < v < \log B$, on peut développer cette expression et on obtient :

$$y \approx \frac{1}{B^{\frac{1}{2}}} (\log 4 B - v)$$

y est une fonction linéaire de v : la courbe est confondue avec sa tangente d'inflexion.

— Si $v > \log B$, l'approximation dans la région asymptotique est :

$$y \approx 2 e^{-\frac{v}{2}}$$

Ces deux approximations permettent de tracer la fonction inverse $v = f(y)$ pour v positif : la courbe obtenue a la même allure que celle de la figure 40. La tangente d'inflexion

a) coupe l'axe Oy au point $v = 0$, $y = \frac{\log 4 B}{B^{\frac{1}{2}}}$

b) coupe l'asymptote au point $v = \log 4 B$, $y = 0$.

On place le point d'ordonnée $v = \frac{\Omega}{2}$ et on appelle B_c la valeur

de B telle que $\log 4 B_c = \frac{\Omega}{2}$ et on effectue ensuite les symétries qu'indique la figure 40 pour trouver la fonction correspondant à v négatif, puis $\omega(\xi)$ dans la région $0 < \xi < \beta L$.

On remarque alors que :

— si $\frac{\Omega}{2} > \log 4 B$, soit $B < B_c$, la fonction $\omega(\xi)$ dans le domaine $0 < \xi < \beta L$ est distincte de sa tangente d'inflexion au voisinage de $\xi = 0$ et $\xi = \beta L$: elle se rapproche alors exponentiellement de ses asymptotes. La valeur de βL est approximativement la distance des asymptotes, soit :

$$\beta L \approx \frac{2 \log 4 B}{B^{\frac{1}{2}}}$$

— si $\frac{\Omega}{2} < \log 4 B$, soit $B > B_c$, la fonction $\omega(\xi)$ dans le domaine $0 < \xi < \beta L$ est pratiquement toujours confondue avec sa tangente d'inflexion. La valeur de βL est donnée par le double de la distance des points d'ordonnées $v = 0$ et $v = \frac{\Omega}{2}$, soit

$$\beta L \approx \frac{\Omega}{B^{\frac{1}{2}}}$$

En fait, on a utilisé cette étude pour construire $\frac{\omega}{\Omega}$ en fonction de $\frac{\xi}{\beta L}$. Dans cette représentation, la pente de la tangente d'inflexion est :

$$m = \frac{2 \log 4 B}{\Omega}$$

L'ensemble des résultats est représenté sur les figures 22 et 23.

ANNEXE 7

Evaluation approximative de l'intégrale z

Soit à calculer l'intégrale :

$$z = \int_{-\zeta'}^{\zeta} \frac{e^{-u} du}{[2 \cosh u + B]^{\frac{1}{2}}} \quad (\zeta \text{ et } \zeta' \text{ positifs})$$

On cherche une valeur approchée de z quand $B \gg 1$.

On décompose z en 2 parties : u positif et u négatif.

1^{re} partie : u positif.

$$z_1 = \int_0^{\zeta} \frac{e^{-u} du}{(2 \cosh u + B)^{\frac{1}{2}}}$$

$$z_1 \neq \int_0^{\zeta} \frac{e^{-u} du}{(e^u + B)^{\frac{1}{2}}}$$

On peut effectuer des développements et on obtient les résultats suivants :

$$\begin{array}{ll}
 B \gg \exp \frac{\xi}{2} & z_1 \neq \frac{1}{B^{\frac{1}{2}}} (1 - e^{-\frac{\xi}{2}} + \dots) \\
 B \text{ de l'ordre de } \exp \frac{\xi}{2} & z_1 \neq \frac{1}{B^{\frac{1}{2}}} (1 - \frac{\log B}{2 B} + \dots) \\
 B \ll \exp \frac{\xi}{2} & z_1 \neq \frac{1}{B^{\frac{1}{2}}} (1 + e^{-\frac{\xi}{2}} + \dots)
 \end{array}$$

Dans tous les cas on peut se contenter de prendre :

$$z_1 \neq \frac{1}{B^{\frac{1}{2}}}$$

2^e partie : u négatif.

$$z_2 = \int_{-\xi'}^0 \frac{e^{-u} du}{(2 \cosh u + B)^{\frac{1}{2}}}$$

$$z_2 = \int_{-\xi'}^0 \frac{e^{-u} du}{(e^{-u} + B)^{\frac{1}{2}}}$$

$$z_2 \neq 2[(\exp \xi' + B)^{\frac{1}{2}} - (B + 1)^{\frac{1}{2}}]$$

On obtient les approximations suivantes :

$$B \ll \exp \xi' \quad z_2 \approx \frac{\exp \xi'}{B^{\frac{1}{2}}} [1 + \dots]$$

$$B \text{ de l'ordre de } \exp \xi' \quad z_2 \neq 2[(\exp \xi' + B)^{\frac{1}{2}} - B^{\frac{1}{2}}]$$

$$B \gg \exp \xi' \quad z_2 \neq 2 \exp \frac{\xi'}{2} \left(1 + \frac{Be^{-\frac{\xi'}{2}}}{2} + \dots\right)$$

Valeur de $z = z_1 + z_2$

En général z_1 est négligeable par rapport à z_2 :

$$B \gg \exp \xi' \quad z \doteq \frac{\exp \xi'}{B^{\frac{1}{2}}}$$

$$B \text{ de l'ordre de } \exp \xi' \quad z \neq 2[(\exp \xi' + B)^{\frac{1}{2}} - B^{\frac{1}{2}}]$$

$$B \ll \exp \xi' \quad z \neq 2 \exp \frac{\xi'}{2}$$

BIBLIOGRAPHIE

- (B. W. 55) BRIÈRE M. et WEIL J., *Jour. Phys. Rad.*, 16, 8.9, 695 (1955).
- (C. 57) COHEN J., *Jour. app. Phys.*, 28, 795 (1957).
- (C. 60) CROITORU Z., *Bull. S. F. E.*, 1362 (1960).
- (D. 31) DANTSCHER, *Ann. Physik*, 179 (1931).
- (D. 53) DURAND E., *Electrostatique et Magnétostatique*, p. 83 et 443 (1953).
- (E. 58) EHRENBERG W., *Electric conduction in semiconductors and metals*, p. 280 (1958).
- (F. 54) FRIAUF R. J., *J. Chem. Phys.*, 22, 1329 (1954).
- (G. 54) GUIZONNIER R., *R. G. E.*, 63, 8, 489 (1954).
- (G. 57) GODEFROY L., *Ann. Radioelect.*, 12, 48, 152 (1957).
- (G. 59) GODEFROY G., *C. R. Ac. Sc.*, 30 nov. (1959).
- (G. 62) GUIZONNIER R. et MOUCLIER M., *J. Phys. Rad. (Phys. Appl.)*, 23, 155 (1962).
- (H. 61) HEIKES R., *Thermoelectricity*, p. 77 et 83 (1961).
- (I. 38) IKEDA Y., *J. Fac. Sc. Hokkaido*, imp. univ. II, 2, 1 (1938).
- (J. 28) JOFFÉ A. F., *The Physics of Crystals*, Mc Graw Hill Book Company (1928).
- (J. 33) JAFFÉ G., *Ann. Physik*, 16.217 (1933).
- (J. 52) JAFFÉ G., *Phys. Rev.*, 85, 354 (1952).
- (J. C. 52) JAFFÉ G. and CHANG J., *Chem. Phys.*, 20, 1071 (1952).
- (K. 62) KUNIN, FOMENKO, TSIKIN, *Soviet Physic, Solid State*, 4 oct., 713 (1962).
- (M. 57) MEGAW H., *Ferroelectricity in crystals*, p. 64 (1957).

- (M. D. 53) MAC DONALD J. R., *Phys. Rev.*, 4, 92 (1953).
- (M. D. 54) MAC DONALD J. R., *J. Chem. Phys.*, 23, 1314 (1954).
- (M. D. 58) MAC DONALD J. R., *J. Chem. Phys.*, 29, 1346 (1958).
- (M. D. 59) MAC DONALD J. R., *J. Chem. Phys.*, 30, 806 (1959).
- (M. D. 60) MAC DONALD J. R., *Static Space Charge Distributions, Solid State Physics in Electronics and Telecommunications*, Vol. I, Part. I (1960).
- (M. D. 62) MAC DONALD J. R., *J. Chem. Phys.*, 36, 3062 (1962).
- (P.) PEYSSOU J., Communication privée.
- (P. 53) PRIM R. C., *Bell Syst. Tech. J.*, 32, 665 (1953).
- (R. 54) REES A. L., *Chemistry of the defect Solid State*, p. 83 (1954).
- (R. 60) READ P. L. et KATZ E., *Phys. Rev. Letters*, 5, 10, 466 (1960).
- (R. 61) READ P. L. et KATZ E., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 6, 130 (1961).
- (S. 47) SPENCELEY W. and R. M., *Smithsonian elliptic function tables* (1947).
- (S. 55) SEEGER A., *Handbuch der Physik*, S. Flugge VII/1, p. 409 à 412 (1955).
- (S. 62) SOCHANSKI J., *Phys. stat. sol.*, 2, 1317 (1962).
- (V. H. 53) VON HIPPEL, GROSS, Jelatis and Geller, *Phys. Rev.*, 91, 568 (1953).

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
--------------------	---

CHAPITRE PREMIER

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REPARTITION DES POTENTIELS

A) Principe de la méthode du fil vibrant	11
I. — Position du problème expérimental	11
II. — Schémas de principe	12
III — Justification théorique de la méthode	14
B) Réalisation pratique	25
I. — Montage mécanique	26
II. — Montage électrique	26
III. — Vérification expérimentale de la discussion théorique	28
IV. — Performances et limites de cette expérience ..	29

CHAPITRE II

ETUDE THEORIQUE DES DISTRIBUTIONS DE POTENTIEL

A) Position du problème théorique	30
I. — Hypothèse géométrique	31
II. — Hypothèses sur le diélectrique	31
III. — Hypothèses sur le contact électrode - diélec- trique	31
B) Diélectrique à une seule sorte de charges mobiles	32
I. — Entre 2 électrodes bloquantes	32
II. — Entre 1 électrode bloquante et 1 semi-bloquante	47
C) Diélectrique à deux sortes de charges mobiles	50
I. — Entre 2 électrodes bloquantes	50
II. — Entre 1 électrode bloquante et 1 semi-bloquante	59
III. — Entre 2 électrodes semi-bloquantes	63
D) Intérêt de cette étude théorique	64

CHAPITRE III

RESULTATS SUR LES CERAMIQUES DE TITANATE DE BARYUM

A) Résultats expérimentaux et interprétation	66
I. — Céramiques à 1 seul porteur	67
II. — Céramiques à 2 porteurs	83
III. — Céramiques hétérogènes	86

B) Discussion des résultats	87
I. — Discussion de la valeur de la densité de porteurs	88
II. — Discussion de la valeur de la mobilité des porteurs	89
III. — Conductivité et énergie d'activation	91
CONCLUSION	92
ANNEXE 1. — Condensateur équivalent au fil	94
ANNEXE 2. — Méthode de relaxation	97
ANNEXE 3. — Solution permanente du problème à charges positives mobiles	98
ANNEXE 4. — Solution générale du problème à charges positives mobiles	101
ANNEXE 5. — Fonction $\omega(\xi)$ dans le modèle à charges positives mobiles	104
ANNEXE 6. — Intégrale y ; construction de $\omega(\xi)$; calcul de βL	108
ANNEXE 7. — Evaluation approximative de l'intégrale z	114
BIBLIOGRAPHIE	117

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Structure des métaux liquides

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 8 mai 1963.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE.

ACHEVE D'IMPRIMER
EN MAI 1963
SUR LES PRESSES DE J. PEYRONNET et C^{ie}
IMPRIMEURS-EDITEURS
8, RUE DE FURSTENBERG, PARIS-6^e
Ateliers de Joigny (Yonne)

C. O. L. 31.0086
Dépôt légal : 2^e trimestre 1963

